

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Química Física**



**TESIS DOCTORAL**

**Cosolvencia de polímeros : dimensiones y solvatación del  
PMMA**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Margarita González Prolongo**

**Madrid, 2015**

TP  
1983  
229

Margarita González Prolongo



X-53-044336-8

COSOLVENCIA EN POLIMEROS: DIMENSIONES Y SOLVATACION DEL PMMA

Departamento de Química Física  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 229/83

© Margarita González Prolongo  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1983  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-34878-1983

MARGARITA GONZALEZ PROLONGO

COSOLVENCIA EN POLIMEROS:  
DIMENSIONES Y SOLVATACION DEL PMMA

DIRECTOR: DRA. I. HERNANDEZ FUENTES

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MADRID, JULIO DE 1982.



A mi familia, y en especial  
a la memoria de mi padre.



Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de la Dra. Dña. Irmína Hernández Fuentes, Profesor Adjunto de este Departamento, a quien expreso mi más sincero agradecimiento por la ayuda, estímulo y consejos que posibilitaron llevarlo a término, y por su inestimable amistad.

Deseo también manifestar mi gratitud:

Al Prof. Dr. D. Arturo Horta Zubiaga por sus interesantes discusiones y fructíferas sugerencias.

Al Prof. Dr. D. Mateo Díaz Peña Catedrático de Química Física, y director de este Departamento, por las facilidades dadas para la realización de esta tesis.

A Dña. Rosa M<sup>a</sup>. Masegosa, compañera inseparable, y a mi marido, a los que he hecho padecer todos los abatares de este trabajo.

Al Dr. D. Alfredo Lainez que ha facilitado las medidas de densidades.

Y a todos los compañeros del Departamento por su constante apoyo.





## INDICE

|  |    |
|--|----|
| I.- Introducci3n.  | 1  |
| II.- Materiales y T3cnicas experimentales.                         | 8  |
| II.1.- Materiales  | 8  |
| II.2.- Viscosimetría.  | 9  |
| II.2.1.- Calibrado.  | 10 |
| II.2.2.- Preparaci3n y medida de las muestras.                     | 12 |
| II.2.3.- M3todos de extrapolaci3n para el c3lculo<br>de $[\eta]$ . | 13 |
| II.3.- Difusi3n de luz.  | 15 |
| II.3.1.- Descripci3n del Fotogoniodifus3metro y<br>accesorios.     | 15 |
| II.3.2.- Calibrado.  | 16 |
| II.3.3.- Preparaci3n de las muestras.                              | 17 |
| II.3.4.- Determinaci3n de $\bar{M}_w$ y $\Lambda_2$ .              | 18 |
| II.4.- Refractometría diferencial.                                 | 22 |
| II.5.- Densidad.   | 23 |
| II.6.- Bibliografía.   | 24 |
| III.- Resultados.  | 25 |
| III.1.- Estudio de las mezclas de líquidos.                        | 25 |
| III.1.1.- Volumen de exceso.                                       | 25 |
| III.1.2.- Viscosidad.  | 29 |

|  |     |
|--|-----|
| III.1.3.- Energía Gibbs de exceso.   | 32  |
| III.2.- Pesos moleculares de las muestras de PMMA.   | 47  |
| III.3.- Viscosidades de las disoluciones de PMMA.  | 47  |
| III.3.1.- Determinación del límite del<br>régimen diluido.   | 47  |
| III.3.2.- Viscosidad intrínseca y constante<br>de Schulz-Blaschke del PMMA en las<br>mezclas cosolventes AcN + ClBu y<br>AcN + AcAm. | 59  |
| III.3.3.- Viscosidad intrínseca y constante<br>de Schulz-Blaschke del PMMA en AcN<br>y en ClBu en función de la tempera-<br>tura.    | 68  |
| III.3.4.- Viscosidad intrínseca y constante<br>de Schulz-Blaschke del PMMA en la<br>mezcla co-nosolvente AcAm + ClBu.                | 68  |
| III.4.- Adsorción preferencial y solvatación total en<br>el sistema cosolvente PMMA + AcN + AcAm.                                    | 75  |
| III.5.- Bibliografía.  | 84  |
| IV.- Correlación de resultados y discusión.  | 87  |
| IV.1.- Dimensiones sin perturbar del PMMA en las mez-<br>clas cosolventes AcN + ClBu y AcN + AcAm.                                   | 87  |
| IV.2.- Expansión del PMMA en las mezclas cosolventes<br>AcN + ClBu y AcN + AcAm. Transición isoterma re-<br>versible glóbulo-ovillo. | 105 |

|  |     |
|--|-----|
| IV.3.- Comparación de los efectos de temperatura y cosolvencia.  | 111 |
| IV.3.1.- Expansión del PMMA.   | 111 |
| IV.3.2.- Predicción del descenso de temperatura crítica en las mezclas cosolventes a través de $[\eta]$ .  | 117 |
| IV.3.3.- Asociación en el PMMA.  | 122 |
| IV.4.- Comparación del comportamiento del PMMA en mezclas cosolventes y co-nosolventes.  | 124 |
| IV.5.- Límite del régimen diluido del PMMA en buenos y malos disolventes. Concentración de solapamiento.   | 127 |
| IV.6.- Predicción de la solvatación total, y adsorción preferencial en el sistema cosolvente PMMA + AcN + AcAm a través de las teorías termodinámicas. | 134 |
| IV.7.- Bibliografía.   | 147 |
| Resumen y conclusiones.  | 152 |
| Apéndice.  | 156 |



## CAPITULO I

### INTRODUCCION

Una mezcla de líquidos es cosolvente para un polímero cuando en un cierto intervalo de temperaturas el polímero es insoluble, o parcialmente soluble en ambos líquidos por separado, pero es soluble en la mezcla, al menos en un cierto intervalo de composiciones, a presión constante. Esto equivale a decir que un sistema es cosolvente si al variar la composición de la mezcla binaria de líquidos, la temperatura crítica consoluta superior del polímero en la mezcla alcanza valores inferiores que en los disolventes puros.

La condición necesaria para que una mezcla sea cosolvente para un polímero es que posea una energía Gibbs de exceso,  $G^E$ , positiva, éste es un hecho confirmado experimentalmente. No obstante, esta condición no es suficiente, no todo par de no-disolventes con  $G^E > 0$  actúa como cosolvente para un polímero dado. La magnitud del efecto cosolvente no sólo depende de la existencia de interacciones desfavorables entre los líquidos, sino que también es función de la calidad termodinámica de los disolventes respecto al polímero, y de la variación de los parámetros de interacción polímero disolvente único con la temperatura<sup>1</sup>. Así una mezcla de dos malos disolventes es cosolvente para un polímero si el parámetro de interacción entre los líquidos,  $\chi_{12}$ , es suficientemente alto como para compensar la diferente calidad termodinámica de los disolventes para el polímero.

La acción cooperativa de los líquidos exaltando la solubilidad del polímero, se manifiesta en las propiedades de sus soluciones diluidas, de tal forma que magnitudes como el número límite de viscosidad (comunmente denominado viscosidad intrínseca,

$[\eta]$ ) y el segundo coeficiente del virial,  $A_2$ , presentan un máximo cuando se determinan en función de la composición de la mezcla 2-11. La presencia de máximos en  $[\eta]$  y  $A_2$  queda justificada a través de las teorías termodinámicas de disoluciones de polímeros<sup>12</sup>, que relacionan la solvatación total del ovillo macromolecular con la  $G^E$  de la mezcla.

La presencia simultánea de un máximo en  $[\eta]$  e inversión en la adsorción preferencial,  $\lambda$ , para una composición determinada de la mezcla de disolventes, se ha asociado al fenómeno cosolvente<sup>13</sup>. La inversión estaría localizada en la composición más compatible para el polímero, y cuando ésta cambiara el polímero tendería a mantener el entorno óptimo adsorbiendo selectivamente el componente deficitario. Sin embargo, la aparición de inversión en  $\lambda$  y máximo en  $[\eta]$  no es exclusiva de sistemas cosolventes; este mismo comportamiento se ha encontrado para el polimetacrilato de metilo (PMMA) en la mezcla disolvente + precipitante: benceno + metanol<sup>14</sup>. La condición de inversión en  $\lambda$ , que vendría determinada por la interacción entre los dos disolventes, y de cada uno de ellos con el polímero, así como por la relación de sus volúmenes molares<sup>15</sup>, no es idéntica a la condición de cosolvencia<sup>1</sup>. En general ambos fenómenos no tienen por qué ocurrir simultáneamente.

Además, el máximo en  $[\eta]$  no siempre coincide con la inversión en  $\lambda$ , por ejemplo esto ocurre en los sistemas cosolventes poliestireno + acetona + ciclohexanol<sup>2</sup>, y poliestireno + acetona + metilciclohexano<sup>5</sup>, este desplazamiento queda justificado a través de la teoría termodinámica, por la diferencia entre volúmenes molares de los componentes líquidos<sup>14</sup>.

En los sistemas cosolventes ninguno de los contactos binarios están favorecidos, en base a ello Cowie<sup>24</sup> ha establecido un mecanismo de cosolvencia sugiriendo que la formación de contactos ternarios polímero-disolvente 1-disolvente 2 disminuiría la energía libre del sistema y que la mezcla más favorable será aquella que presente mayor número de contactos ternarios, reflejando  $\lambda$  la manera de mantener máximo el número de estos contactos; de esta forma en zonas ricas en componente 1 se adsorbería selecti-

vamente el 2, y viceversa. Sin embargo, no existe ningún procedimiento para calcular el parámetro de interacción ternario, considerándosele sólo como un parámetro ajustable.

Las interacciones entre los componentes de la mezcla no sólo influyen en la solvatación del polímero, sino que también parecen ser un factor decisivo sobre las dimensiones sin perturbar de la cadena<sup>16,17</sup>.

En numerosos trabajos se estudian las dimensiones de polímeros en mezclas de disolventes. La mayoría de ellos corresponden a mezclas compuestas por un buen disolvente y un mal disolvente del polímero. Las dimensiones sin perturbar,  $K_0$ , del polímero en estos sistemas difiere de las encontradas en los disolventes puros dependiendo del signo de  $\chi_{12}$ . Si  $\chi_{12}$  es positivo, las moléculas de los disolventes que solvatan la cadena tenderán a abrirla, haciéndola más rígida debido a la repulsión relativa entre ellos. Si  $\chi_{12}$  es negativo la tendencia de los disolventes a asociarse tiene como resultado la disminución de  $K_0$ .<sup>16,18</sup> No obstante, en algunos sistemas se ha observado que las desviaciones de  $K_0$  no se corresponden con el valor de  $G^E$  de la mezcla, lo que se atribuye a la presencia de adsorción preferencial en el sistema<sup>16,19</sup>.

La comparación de resultados de viscosidad intrínseca y de difusión de luz ha mostrado<sup>7,19,20</sup> que en ciertos sistemas polímero-disolvente binario en que el segundo coeficiente del virial,  $A_2$ , se anula, la viscosidad intrínseca no es proporcional a  $M_w^{1/2}$ , como debería ocurrir según la definición clásica de condiciones theta. Se ha sugerido en base a este hecho la existencia de dos puntos theta, uno determinado por la viscosidad, en el que la cadena obedece a una estadística gaussiana, denominado intramolecular, y otro determinado por difusión de luz, en el que el segundo coeficiente del virial se anula, denominado intermolecular. Se ha justificado esta duplicidad del punto theta como resultado de la modificación que provoca la adsorción preferencial entre la composición de la mezcla en el medio exterior y en la zona de solvatación del ovillo.<sup>7,19,20</sup>

Existen muy pocos estudios de dimensiones en mezclas



cosolventes, en éstas la expansión del ovillo tiene lugar a pesar de que el volumen excluido en los disolventes puros es negativo. Las interacciones entre los líquidos son un factor decisivo en promover la expansión del ovillo que no sólo será debida a efectos de volumen excluido, sino también a la modificación de las dimensiones sin perturbar de la cadena macromolecular. Los sistemas cosolventes en que se ha estudiado con más detalle la variación de las dimensiones con la composición de la mezcla son: poliestireno + acetona + ciclohexano<sup>3,8,10</sup>, poliestireno + acetona + metilciclohexano<sup>21</sup>, PMMA + tetracloruro de carbono + metanol<sup>11</sup>. También se han estudiado las dimensiones en poliestireno + ciclohexano + alcoholes, pero sólo a algunas composiciones de mezcla<sup>7</sup>.

Hasta 1980 se conocían muy pocas mezclas cosolventes para el PMMA constituidas por: tetracloruro de carbono + alcoholes (metanol, etanol, n-propanol, n-butanol)<sup>22,23</sup> y s-butanol + n-clorobutano (ClBu)<sup>24</sup>. En ese año se da a conocer<sup>25</sup> una serie de nuevas mezclas cosolventes para este polímero formadas por acetonitrilo (AcN) con ésteres, cetonas, alcoholes y cloroalcanos, formamida + etanol y ClBu + alcoholes. En las cosolventes: AcN + ClBu, AcN + acetato de n-amilo (AcAm), AcN + tetracloruro de carbono y AcN + n-butanol se ha determinado la temperatura de separación de fases del PMMA, poniendo de manifiesto que son muy poderosas cosolventes<sup>1,26</sup>. Así mismo, utilizando también esta técnica experimental se ha encontrado que la mezcla ClBu + AcAm se comporta como co-nosolvente para este mismo polímero.<sup>27</sup>

Para las cosolventes del PMMA se ha realizado un estudio completo de la solvatación total y adsorción preferencial en AcN + ClBu<sup>9,25</sup> y de adsorción preferencial y dimensiones en tetracloruro de carbono + metanol<sup>11,22,23</sup>.

Con objeto de adquirir un mayor conocimiento sobre la cosolvencia en general, y, en particular, sobre los sistemas recientemente descubiertos para el PMMA se propuso el tema de investigación que se desarrolla en la presente memoria.

En ella se describen, por una parte, los estudios realizados sobre los sistemas PMMA + AcN + ClBu y PMMA + AcN + AcAm

En el primero se ha pretendido completar la información existente realizando un estudio por viscosidad de las dimensiones del PMMA en función de la composición de la mezcla. En el segundo, cuyos disolventes exhiben una gran diferencia entre sus volúmenes molares, se hace un estudio completo por difusión de luz, para determinar la solvatación total y adsorción preferencial, y por viscosidad. En ambos sistemas se ha conseguido disponer así de la información necesaria para poder correlacionar el efecto de la acción cosolvente sobre la solvatación y dimensiones del PMMA.

La comparación entre las capacidades relativas de la temperatura y la mezcla cosolvente en expandir las cadenas de polímero es otro de los objetivos cubiertos.

Por último, se estudian las dimensiones del PMMA en una mezcla co-nosolvente, ClBu + AcAm, procediendo a comparar los efectos cosolvente y co-nosolvente.

- 1.- A. Horta, I. Fernández-Piérrola; *Polymer* 22, 783, (1981).
- 2.- J. M. G. Cowie, J. T. McCrindle; *Eur. Polymer J.* 8, 1325, (1972).
- 3.- P. C. Deb, J. Prasad, S. R. Chatterjee; *Makromol. Chem.* 178, 1455, (1977).
- 4.- J. M. G. Cowie, I. J. McEwen; *Macromolecules* 7, 291, (1974).
- 5.- J. M. G. Cowie, J. T. McCrindle; 8, 1183, (1972).
- 6.- A. Dondos, D. Patterson; *J. Polym. Sci. A2* 7, 209, (1969).
- 7.- J. Scornaux, R. van Leemput; *Makromol. Chem.* 177, 2721, (1976).
- 8.- P. C. Deb, S. R. Palit; *Makromol. Chem.* 128, 123, (1969).
- 9.- A. Horta, I. Fernández-Piérrola; *Macromolecules* 14, 1519, (1981).
- 10.- H. Maillols, L. Bardet, S. Groumb; *Eur. Polymer J.* 14, 1015, (1978).
- 11.- I. Katime, J. Tamarit, J. M. Teijón; *An. Quím.* 75, 7, (1979).
- 12.- J. Pouchlý, D. Patterson; *Macromolecules* 9, 574, (1976).
- 13.- Z. Tuzar, M. Bohdanecký; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 32, 3358, (1967).
- 14.- A. Živný, J. Pouchlý, K. Šolc; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 32, 2753, (1967).
- 15.- A. Živný, J. Pouchlý; *J. Polymer Sci. A2* 10, 1467, (1972).
- 16.- A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit; *J. Polymer Sci. C* 30, 9, (1970).
- 17.- A. Dondos, H. Benoit; *Macromolecules* 4, 279, (1971).
- 18.- H. Benoit, D. Decker, A. Dondos, P. Rempp; *J. Polymer Sci. C* 30, 27, (1970).
- 19.- A. Dondos, H. Benoit; en "Order in Polymer Solutions". K. Šolc Ed. Gordon & Breach. London. (1976).
- 20.- A. Dondos, H. Benoit; *J. Polymer Sci. B* 7, 335, (1969).
- 21.- S. R. Palit, P. Colombo, H. F. Mark; *J. Polymer Sci.* 6, 295, (1951).

- 22.- P. C. Deb, S. R. Palit; *Makromol. Chem.* 166, 227, (1973).
- 23.- I. Katime, C. Stracielle; *Makromol. Chem.* 178, 2295, (1977).
- 24.- B. A. Wolf, G. Blaum; *J. Polymer Sci. Phys. Ed.* 13, 1115, (1975).
- 25.- I. Fernández-Piñero; Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. (1980).
- 26.- I. Fernández-Piñero, A. Horta; *Makromol. Chem.* 182, 1705, (1981).
- 27.- I. Fernández-Piñero, A. Horta; *Polymer Bull.* 3, 273, (1980).

## CAPITULO II

## MATERIALES Y TECNICAS EXPERIMENTALES

## II.1.- Materiales

Las muestras de PMMA utilizadas han sido sintetizadas por el Dr. T. G. Croucher de Polymer Laboratories L.T.D. (Shrewsbury, Inglaterra) por el método de Löhner y Schulz<sup>1</sup> en tetrahidrofurano a -78 °C con cumilcesio como iniciador.

Todas son esencialmente monodispersas, según los valores de la razón de polidispersidad,  $r$ , determinadas por el Dr. Croucher por cromatografía de permeación de gel, que se muestran en la Tabla II.1.

TABLA II.1.- Razón de polidispersidad de las muestras de PMMA.

| Muestra | $r = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ |
|---------|-----------------------------|
| A       | 1,1                         |
| B       | 1,17                        |
| C       | 1,10                        |
| D       | 1,1                         |
| E       | 1,1                         |
| F       | 1,08                        |

La tacticidad de estas muestras ha sido determinada por RMN de protón<sup>2</sup>, encontrándose que presentan una gran proporción

de triadas heterotácticas, siendo la proporción media de triadas mm, mr y rr del 6%, 51% y 43%, respectivamente. El polímero es ca si estereorregular, estando formado por la repetición regular de la secuencia mrrr.

La procedencia y pureza mínima de los líquidos orgánicos utilizados en este trabajo se resume en la Tabla II.2. Todos ellos han sido destilados en una columna de relleno con anillos Fenske. El benceno utilizado en el baño del Fotogoniodifusómetro ha sido Merck p.a., sin destilar. También hemos utilizado ClK, Riedel de Haën p.a. que fué secado a vacío durante tres días a 90 °C, para calibrar el refractómetro diferencial.

TABLA II.2.- Procedencia y pureza mínima de los líquidos orgánicos

| Sustancia               | Procedencia    | Tipo    | Pureza |
|-------------------------|----------------|---------|--------|
| n-Clorobutano           | Carlo Erba     | RPE     | 99     |
| Acetonitrilo            | "              | RPE-ACS | 99.8   |
| Acetato de n-amilo      | "              | RPE     | 99     |
| Cloroformo              | "              | RPE     | 99     |
| Ciclohexano             | "              | RS      | 99.5   |
| n-Hexano                | "              | RS      | 99.9   |
| n-Heptano               | "              | RS      | 99.9   |
| Tetracloruro de carbono | "              | RPE     | 99.5   |
| Benceno                 | Merck          | p.a.    | 99.7   |
| Tolueno                 | Riedel de Haën | p.a.    | 99     |
| Acetato de Etilo        | "              | p.a.    | 99     |

## II.2.-Viscosimetría

Cuando un polímero se disuelve en un líquido, las propiedades friccionales del disolvente, aún en disoluciones diluidas (concentración de polímero < 1%), se alteran drásticamente como consecuencia de la gran diferencia de tamaño entre soluto y disol

vente, observándose un incremento de la viscosidad de la disolución respecto a la del disolvente puro. Las magnitudes que se utilizan para caracterizar este aumento son:

$$\text{Viscosidad relativa: } \eta_r = \eta / \eta_o \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Viscosidad específica: } \eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Viscosidad reducida: } \eta_{red} = \eta_{sp} / c \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Viscosidad inherente: } \eta_{in} = \ln(\eta_r) / c \quad (\text{II.4})$$

$$\text{Viscosidad intrínseca: } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c = \lim_{c \rightarrow 0} \ln(\eta_r) / c \quad (\text{II.5})$$

donde  $\eta$  y  $\eta_o$  son las viscosidades dinámicas de la disolución y del disolvente, respectivamente, y  $c$  es la concentración de polímero.

Las teorías hidrodinámicas<sup>3</sup> permiten interpretar la viscosidad intrínseca como una medida de la relación entre el volumen hidrodinámico efectivo de un polímero en un disolvente y su peso molecular. La importancia de la determinación de esta magnitud radica en que a partir de ella se puede obtener información de los parámetros termodinámicos que gobiernan la interacción polímero-disolvente, así como de las dimensiones de la macromolécula en disolución<sup>4</sup>.

#### II.2.1.- Calibrado.

Las medidas de viscosidad han sido realizadas en dos viscosímetros Ubbelohde modificados, ambos de igual radio capilar (0,45 mm), de aproximadamente la misma longitud capilar (14 cm), pero con bulbos de diferente volumen. Los denominamos G al de mayor bulbo, y P al de menor.

Se han calibrado a 25°C utilizando la conocida expresión<sup>5</sup>

$$\eta t / D = - B + A t^2 \quad (\text{II.6})$$

donde  $\eta$  es la viscosidad absoluta en poises,  $D$  la densidad en  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $t$  el tiempo de flujo en segundos y  $A$  y  $B$  constantes características del aparato.

Para ello se han determinado los tiempos de flujo a  $-25^\circ\text{C}$  de diversos líquidos de densidad y viscosidad conocidas<sup>6,7</sup>. En la Tabla II.3 se recogen los datos bibliográficos correspondientes de  $\eta$  y  $D$ .

TABLA II.3.- Densidad y viscosidad bibliográficas de los líquidos utilizados en el calibrado a  $20^\circ\text{C}$ .

| Sustancia               | $D / \text{g cm}^{-3}$ | $\eta 10^2 / \text{poises}$ |
|-------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Benceno                 | 0,87368                | 0,6028                      |
| Tolueno                 | 0,86231                | 0,5516                      |
| Ciclohexano             | 0,77389                | 0,898                       |
| n-Hexano                | 0,65482                | 0,294                       |
| n-Heptano               | 0,67951                | 0,386                       |
| Cloroformo              | 1,47988                | 0,542                       |
| n-Clorobutano           | 0,88093                | 0,427                       |
| Acetato de n-amilo      | 0,87208                | 0,862                       |
| Acetonitrilo            | 0,77667                | 0,342                       |
| Tetracloruro de carbono | 1,58439                | 0,909                       |

Los valores obtenidos para las constantes de calibrado junto con el coeficiente de correlación, c.c., y la desviación estándar,  $\sigma$ , de los ajustes se dan en la Tabla II.4.

La necesidad de utilizar dos viscosímetros ha venido impuesta por las características de los líquidos que componen las mezclas binarias a estudiar, formadas por AcN, ClBu y AcAm, pues si bien los tres tienen densidades semejantes (ver Tabla II.3), AcAm es mucho más viscoso que AcN y ClBu (ver Tabla II.3). En todas las medidas en que interviene el AcAm se ha utilizado el viscosímetro P, dado que en el G los tiempos de flujo son muy



elevados, y se favorece la evaporación preferente del componente más volátil de la mezcla. En el viscosímetro P los tiempos de flujo de AcN y ClBu son pequeños, el aumento del tiempo de flujo de las disoluciones de polímeros en ellos y sus mezclas respecto al disolvente es pequeño, lo que aumenta el error en el cálculo de viscosidades relativas. Por ello, para las medidas en estos disolventes y sus mezclas es más adecuado utilizar el viscosímetro G en el que los tiempos de flujo son más elevados. Las medidas efectuadas en benceno y lóroformo se han realizado en el viscosímetro G.

TABLE II.4.- Calibrado de los viscosímetros

| Viscosímetro | A $10^5/\text{cm}^2 \text{ s}^{-2}$ | B $10^2/\text{cm}^2$ | c.c.     | $\sigma$ |
|--------------|-------------------------------------|----------------------|----------|----------|
| G            | 4,175                               | 1,095                | 0,999996 | 0,003    |
| P            | 5,608                               | 0,30                 | 0,999998 | 0,002    |

La precisión media con que se han determinado los tiempos de flujo ha sido 0,1 s. El control de la temperatura se ha llevado a cabo con una precisión de  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . El error estimado en la determinación de la viscosidad absoluta es menor del 0,5%.

#### II.2.2.- Preparación y medida de las muestras.

Para la determinación de la viscosidad intrínseca del polímero en un disolvente (o mezcla binaria de disolventes) se preparó, por pesada, en un matraz aforado, previamente calibrado, una disolución cuya concentración de polímero no fué nunca superior al 2%. Cuando el disolvente utilizado era de baja calidad termodinámica (AcN, ClBu, AcAm) se dejó la disolución inicial a  $40^\circ\text{C}$  el tiempo necesario para asegurar la completa disolución de la muestra. En el caso de mezclas binarias se procedió de la misma manera, pero a temperatura ambiente para evitar cambios de composición de la mezcla por evaporación preferente de uno de los componentes. Se introdujo en el viscosímetro un volumen conocido de esta disolución, y se determinó su tiempo de flujo, las restantes disoluciones a medir, se prepararon directamente en el visco-

símetro por adiciones sucesivas de cantidades conocidas de disolvente a la disolución inicial.

Tanto la disolución inicial, como los disolventes han sido previamente filtrados a través de placas de vidrio sinterizado del n°3 de la casa Pobel, incorporadas en embudos cerrados para evitar la evaporación.

Las mezclas binarias de disolventes se han preparado - por pesada y sus tiempos de flujo,  $t_o$ , se han determinado por interpolación en la curva  $t_o = f(x_1)$  ( $x_1$  es la fracción molar del componente 1 en la mezcla binaria) obtenida previamente a partir de la medida del tiempo de flujo de una serie de mezclas estandar.

La densidad de la disolución inicial de polímero se ha calculado a partir del peso de la disolución y del volumen del matraz, para las restantes disoluciones se calculó utilizando la densidad del disolvente y considerando que no hay volumen de exceso, ya que las disoluciones son muy diluidas. Este procedimiento conduce a resultados análogos a los obtenidos a través del volumen específico del polímero,  $0,81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,<sup>8</sup> y densidad del disolvente, sin considerar volumen de exceso en la mezcla polímero - disolvente como en el caso anterior.

Las correcciones de densidad y de energía cinética siempre han sido inferiores al 1% y 3%, respectivamente.

### II.2.3.- Métodos de extrapolación para el cálculo de $[\eta]$ .

Una vez obtenidos los valores de la viscosidad reducida e inherente para cada concentración es necesario extrapolar estos resultados a dilución infinita para obtener la viscosidad intrínseca de la macromolécula en el disolvente estudiado.

De todas las extrapolaciones existentes en la bibliografía las más utilizadas son:

$$\text{Huggins}^9: \quad \eta_{sp} / c = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Kraemer}^{10}: \quad \ln(\eta_r) / c = [\eta] - K_K [\eta]^2 c \quad (\text{II.8})$$

$$\text{Schulz-Blaschke}^{11}: \eta_{sp} / c = [\eta] + K_S[\eta]\eta_{sp} \quad (\text{II.9})$$

donde  $K_H$ ,  $K_K$  y  $K_S$  son las constantes de Huggins, Kraemer y Schulz-Blaschke, respectivamente.

Hibrahim y Elías<sup>12</sup> han demostrado que las ecuaciones (II.7) y (II.8) no son matemáticamente equivalentes, para medidas en el rango habitual en que  $\eta_r$  varía entre 1,2 y 2, estos autores encuentran diferencias hasta del 30% en los valores de  $[\eta]$  determinados por ambas extrapolaciones. También ha sido probado<sup>13</sup> que la extrapolación de Kraemer es una aproximación insuficiente de la de Huggins. Por último, Hibrahim<sup>14</sup> partiendo de la ecuación (II.10), que el mismo Huggins derivó mediante una ampliación del tratamiento hidrodinámico de Kuhn, y que utilizó para obtener la ecuación (II.7) haciendo la aproximación  $K[\eta]c \ll 1$ , deduce la ecuación (II.9), sin hacer ninguna aproximación y aconseja por ello el uso de ésta última respecto a las demás, encontrando que  $[\eta]_H < [\eta]_S$  y  $K_H > K_S$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{[\eta]}{1 - K[\eta]c} \quad (\text{II.10})$$

En todas las medidas que hemos realizado las extrapolaciones (II.7) y (II.8) conducen a valores ligeramente inferiores de  $[\eta]$  (0-2%) que la extrapolación (II.9), siempre en el rango de concentraciones en que las tres presentan un comportamiento lineal. Una diferencia tan pequeña nos indica que los tres métodos son válidos en nuestro caso para obtener las viscosidades intrínsecas.

En el rango en que las representaciones presentan comportamiento lineal:  $K_H = K_S (1 + K_H c [\eta])$ . En nuestras medidas  $0 < K_H c [\eta] < 0,3$ , por ello  $K_H$  es a lo sumo un 30% mayor que  $K_S$ .

Hemos utilizado siempre como valor de la viscosidad intrínseca el obtenido a través de la extrapolación de Schulz-Blaschke. En el estudio del tránsito de régimen diluido a un régimen más complejo (ver Capítulo III apartado III.3.1 y Capítulo IV apartado IV.5) se ha utilizado preferentemente la ecuación de Huggins, ya que por depender en ella la viscosidad reducida de

forma explícita de la concentración, da una visión más clara del fenómeno encontrado.

### II.3.- Difusión de luz.

Cuando un haz de luz se propaga en un líquido o disolución no absorbente, la mayor parte de la luz la atraviesa directamente, siendo el resto difundido, es decir, proyectado en todas las direcciones. Según la teoría de fluctuaciones, la difusión de la luz por líquidos o disoluciones se debe a fluctuaciones locales de densidad y concentración. Las medidas de difusión de luz en disoluciones de polímeros en disolventes únicos conducen a la determinación de propiedades físico-químicas tales como el peso molecular promedio en peso,  $\bar{M}_w$ , la forma y tamaño de las partículas de soluto y dan información sobre las interacciones polímero-disolvente (segundo coeficiente del virial,  $A_2$ )<sup>15</sup>.

En el caso de sistemas ternarios constituidos por un polímero en una mezcla de disolventes, es posible que la macromolécula adsorba preferencialmente uno de los componentes de la mezcla binaria, con lo que la composición de la mezcla en las zonas más próximas a la cadena macromolecular se haría diferente de la composición del medio exterior. Este fenómeno afecta a la difusión de la luz, encontrándose en estos casos valores aparentes del peso molecular  $\bar{M}_w^*$ , es decir, que no coinciden con los determinados en disolventes únicos, así como valores aparentes del segundo coeficiente del virial,  $A_2^*$ .

A través de la medida de  $\bar{M}_w^*$  se puede obtener el parámetro de adsorción preferencial,  $\lambda$ , que caracteriza la variación de la composición de la mezcla en la vecindad del ovillo macromolecular. La determinación de  $A_2$  y  $\lambda$  en el sistema ternario, son fundamentales para la posible interpretación de la solvatación del polímero en la mezcla binaria.

#### II.3.1.- Descripción del Fotogoniodifusómetro y accesorios.

Las medidas de difusión de luz se han realizado en un

fotogoniódifusómetro Sofica 42.000. Se utiliza como luz incidente la emitida por una lámpara de vapor de mercurio Philips de 500 W, que va refrigerada por agua, seleccionando mediante un filtro de absorción la luz de 546,1 nm, que se puede polarizar vertical u horizontalmente mediante un prisma de Glan-Thompson - Las células de medida suministradas por la casa Sofica, son cilíndricas, y están especialmente elaboradas de forma que sus paredes sean ópticamente perfectas, van sumergidas en una cubeta llena de líquido termostatzado cuyo índice de refracción debe ser muy próximo al del vidrio de la célula ( $n_v=1,5$ ), para eliminar reflexiones en las interfases, por ello se ha utilizado benceno. El giro de las células en torno a su propio eje no modifica el valor de la intensidad de la luz difundida por ser sus paredes de vidrio óptico.

A pesar de que las células no llevan cierre hermético se ha comprobado<sup>2</sup> que la contaminación de la muestra a medir por parte del líquido termostático es tan pequeña que la intensidad de la luz difundida no varía más del 1% en una hora, lo que resulta inferior al error experimental.

Las medidas se pueden realizar entre 30 y 150° mediante la simple rotación alrededor del eje de la célula, del bloque metálico que la soporta, y que contiene los prismas de reflexión y el fotomultiplicador. La señal eléctrica producida por el fotomultiplicador se ha medido en un polímetro digital Fluke 8040 A, que permite apreciar hasta 0,01 mV en un rango de 100 mV.

La cubeta de benceno que contiene la célula se termostatzó a 25°C mediante un termocirculador Lauda modelo Thermo Boy C.3 que permite trabajar a temperaturas fijas de 25, 37 y 50°C con una precisión de  $\pm 0,02^\circ\text{C}$ .

### II.3.2.- Calibrado

La relación Rayleigh se ha obtenido a partir de la intensidad de la luz difundida,  $I$ , utilizando como patrón de calibrado benceno:

$$R_{\theta} = I_{\theta} \frac{R_{Bz,90^{\circ}}}{I_{Bz,90^{\circ}}} \frac{n^2}{n_{Bz}^2} \sin \theta \quad (II.11)$$

donde  $R_{\theta}$  e  $I_{\theta}$  son la relación Rayleigh e intensidad de luz difundida a ángulo  $\theta$ ,  $n$  y  $n_{Bz}$  son los índices de refracción de la muestra a medir y del benceno,  $R_{Bz,90^{\circ}}$  es la relación Rayleigh del benceno a  $90^{\circ}$  y los factores  $n^2/n_{Bz}^2$  y  $\sin \theta$  representan la corrección de la perturbación que procede de la refracción que experimenta la luz difundida al pasar de la muestra de índice de refracción  $n$  al medio exterior de índice de refracción  $n_{Bz}$  y la corrección de la variación de volumen difusor con el ángulo de observación, respectivamente.

El valor tomado para la relación Rayleigh del benceno a  $90^{\circ}$  es  $16,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  a  $25^{\circ}\text{C}$  y  $546,1 \text{ nm}$ <sup>16</sup>. La corrección de la variación de la intensidad de la luz incidente con el tiempo se ha realizado utilizando un accesorio del aparato consistente en un cilindro de vidrio que actúa como patrón secundario. Para ello se mide antes y después de cada medida la intensidad de la luz difundida por el vidrio. La relación entre la intensidad de luz difundida por este vidrio y el benceno a  $90^{\circ}$  es 0,90.

### II.3.3.- Preparación de las muestras.

Las mezclas de disolventes fueron preparadas en volumen cuando a ellas iba a incorporarse polímero, dado que era necesario usar grandes cantidades ( $300 \text{ cm}^3$ ), mientras que lo fueron por pesada las destinadas a la determinación de la energía Gibbs de exceso.

La disolución inicial de polímero, que constituía la disolución más concentrada a medir, se obtuvo por pesada con una concentración de polímero inferior al 1%. Combinando distintos volúmenes de dicha disolución, y del disolvente se prepararon las restantes. La concentración de las disoluciones,  $c$ , en  $\text{g cm}^{-3}$  se ha calculado utilizando el volumen específico del PMMA ( $0,81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )<sup>8</sup> y la densidad del disolvente.

Todos los disolventes y disoluciones se han filtrado directamente en las células de medida, con un equipo Millipore - utilizando filtros de membrana de teflón de diámetro de poro 0.2  $\mu\text{m}$ , que son inertes frente a cualquier disolvente. El AcN no moja los filtros, siendo necesario acondicionarlos añadiendo una gota de metanol que los hace hidrófilos<sup>2</sup>, lavándolos después con una porción de disolvente que elimina el metanol. En las mezclas - AcN + AcAm ya no se presenta tal problema.

En las medidas sobre disoluciones de polímero se ha seguido siempre la misma secuencia. En primer lugar se filtra el disolvente y a continuación las disoluciones, comenzando por la más diluida y acabando por la más concentrada. Para evitar problemas de contaminación entre las disoluciones se eliminan los primeros 10  $\text{cm}^3$  filtrados. Las células se colocan sucesivamente en el fotogoniodifusómetro esperando antes de hacer la medida a que se termostaticen, aproximadamente 4 minutos.

#### II.3.4.- Determinación de $\bar{M}_w$ y $A_2$ .

Las muestras de PMMA utilizadas son de bajo peso molecular, por lo que el factor de forma que describe la variación angular de la luz difundida, es próximo a la unidad.

Esto presenta como ventaja que para determinar  $\bar{M}_w$  y  $A_2$  no es necesario hacer un diagrama de Zimm, basta con medir la intensidad de la luz difundida a 90° y utilizar la expresión

$$\frac{K c}{\Delta R_{90}} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2 A_2 c \quad (\text{II.12})$$

donde  $K = \frac{2 \pi^2}{\lambda_o^4 N_A} n_o^2 \left( \frac{d n}{d c} \right)^2$  con luz incidente natural, siendo

$n_o$  y  $n$  los índices de refracción del disolvente y de la disolución de concentración  $c$ ,  $\lambda_o$  la longitud de onda de la luz incidente en el vacío, y  $N_A$  el número de Avogadro.

O lo que es lo mismo:

$$\frac{K^*c}{\Delta I} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2 A_2 c \quad (\text{II.13})$$

siendo  $\Delta I = I(\text{disolución } 90^\circ) - I(\text{disolvente } 90^\circ)$ , y

$$K^* = \frac{2 \pi^2}{N_A \lambda_o^4} n_{Bz}^2 \frac{I_{Bz, 90^\circ}}{R_{Bz}} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 =$$

$$(0,510 \pm 0,003) I_{Bz, 90^\circ} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (\text{II.14})$$

con  $\lambda_o = 5461 \text{ \AA}$ ,  $n_{Bz} = 1,5022$ , habiéndose definido anteriormente el resto de las magnitudes.

Como ejemplo se representa en la figura II.1 la medida de la muestra F de PMMA en acetato de etilo a  $25^\circ\text{C}$ . En la parte a) de la figura vemos que la función  $K c (1 + \cos^2 \theta) / \Delta R_\theta$  para cada concentración, no presenta variación con el ángulo. En la parte b) se representa  $K c (1 + \cos^2 \theta) / \Delta R_\theta$  frente a la concentración,  $c$ , para  $0$  y  $90^\circ$ ; tomando para el primero los valores obtenidos de la ordenada en el origen de las rectas de la figura II.1.a. Se observa que no existe prácticamente diferencia entre los valores del segundo coeficiente del virial,  $A_2$ , y peso molecular,  $\bar{M}_w$ , obtenidos por ambas extrapolaciones.

Las medidas de difusión de las disoluciones de PMMA se han realizado todas con luz natural a  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $135^\circ$  con lo que - hemos podido comprobar que la disimetría,  $z = \Delta I_{135^\circ} / \Delta I_{45^\circ}$ , era próxima a la unidad (siempre menor que 1,05).

Por último cabe reseñar que en los aparatos Sofica existe una variación anómala de la intensidad de la luz difundida con el ángulo para valores bajos de éste<sup>2,17,18</sup> que se ha atribuido<sup>2</sup> bien a luz parásita a bajos y altos ángulos debida a reflexiones o a un mal alineamiento óptico del aparato, en cualquier caso a nosotros no nos influye porque nos basta con medir a  $90^\circ$ .



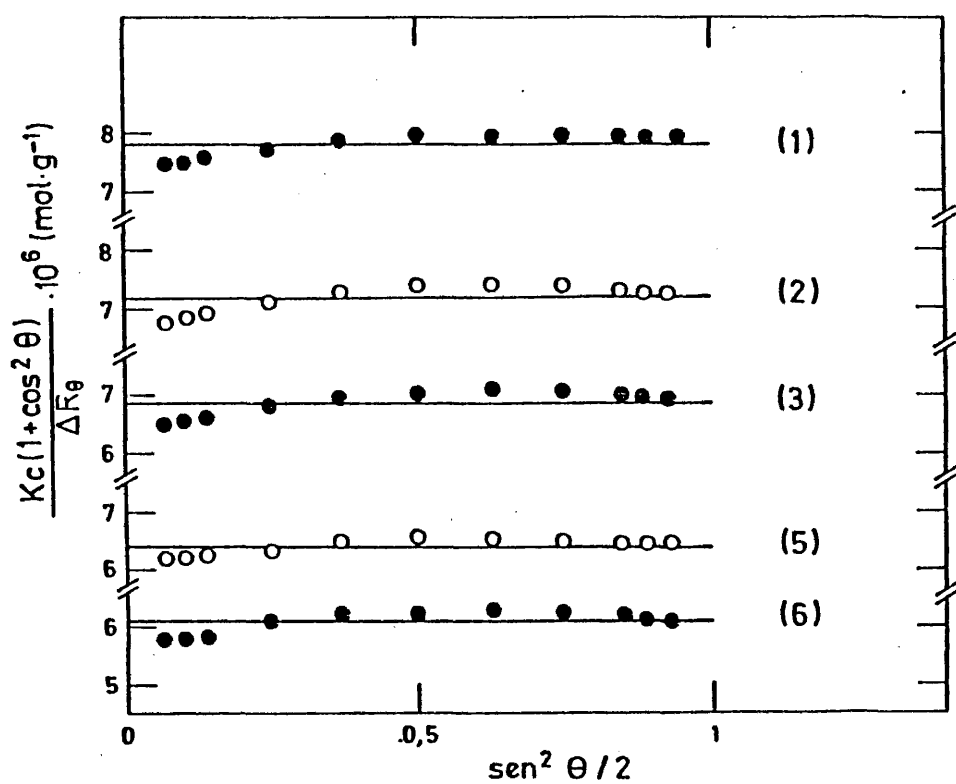


Figura II.1.a.- Medida de difusión de luz de la muestra F de PMMA en acetato de etilo a 25°C, para cinco de las concentraciones medidas:  $5,08 \cdot 10^{-3}$  (1),  $3,63 \cdot 10^{-3}$  (2),  $2,90 \cdot 10^{-3}$  (3),  $1,45 \cdot 10^{-3}$  (5),  $0,73 \cdot 10^{-3}$  (6) en g cm⁻³.

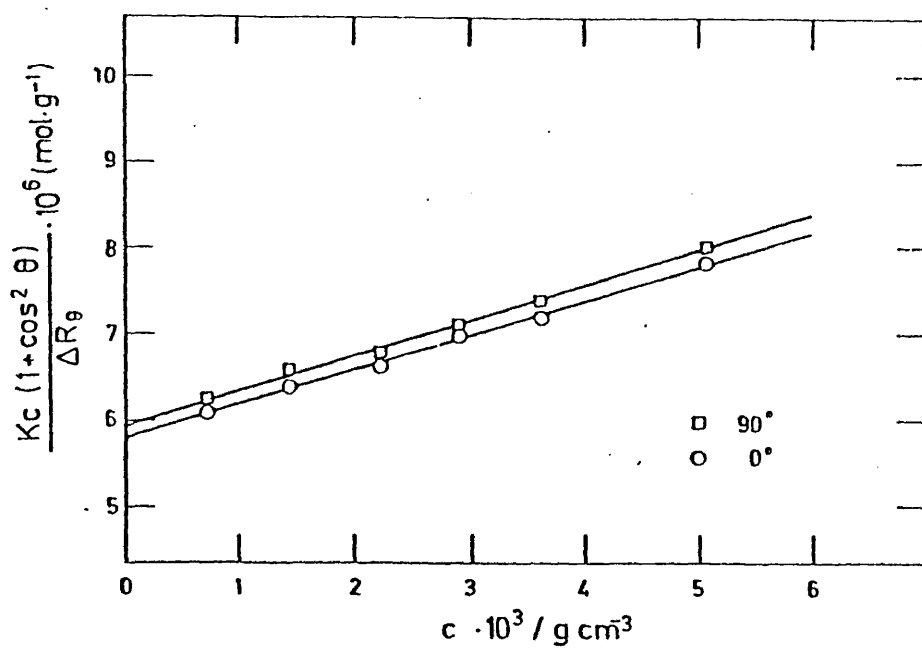


Figura II.1.b.- Medida de difusión de luz de la muestra F de PMMA en acetato de etilo a 25°C, a 0° y 90° en función de la concentración, c. Para 90°:  $\bar{M}_w = 168.000$  y  $A_2 = 2,00 \cdot 10^{-4} \cdot \text{g}^{-2} \text{cm}^3 \text{mol}$ . Para 0°:  $\bar{M}_w = 171.000$  y  $A_2 = 1,98 \cdot 10^{-4} \cdot \text{g}^{-2} \text{cm}^3 \text{mol}$ .

#### II.4.- Refractometría diferencial.

Para medir las variaciones del índice de refracción con la composición en los sistemas polímero-disolvente y disolvente-disolvente se ha utilizado un refractómetro diferencial Brice-Phoenix 2.000 V, con lámpara de mercurio, filtro de 546,1 nm y - célula de medida cerrada, dividida en dos compartimentos, que lleva una camisa de doble pared, adaptada para la circulación entre ellas del agua procedente de un termocirculador de la casa Lauda, modelo Thermo Start C3, que permite una precisión en la temperatura de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ .

El refractómetro se ha calibrado a  $25^\circ\text{C}$  con disoluciones de ClK anhidro en agua destilada, tomando los valores del índice de refracción de la referencia 19. Como el calibrado varía con el tiempo ha sido necesario hacerlo justo antes de la realización de cada serie de medidas, en nuestro caso dos veces, obteniendo que cada unidad en la escala del refractómetro equivale a  $9,42 \cdot 10^{-4}$  y  $9,52 \cdot 10^{-4}$  unidades de índice de refracción a 546,1 nm y a  $25^\circ\text{C}$ .

El límite máximo de diferencias de índices de refracción que se puede determinar es de 0,01, la sensibilidad es de  $3 \cdot 10^{-6}$  unidades de  $n$ .

La determinación de la variación del índice de refracción con la concentración de polímero,  $dn/dc$ , para un polímero en un disolvente dado, se realizó sobre las mismas disoluciones preparadas para difusión de luz. En uno de los compartimentos de la célula se introduce el disolvente y en el otro, sucesivamente, las disoluciones de polímero. Se determina la diferencia entre el índice de refracción de la disolución y del disolvente puro,  $\Delta n$ , para cada concentración  $c$ , y a partir de la pendiente de la recta correspondiente a la representación  $\Delta n$  frente a  $\Delta c$  se deduce  $dn/dc$ .

Para obtener la variación del índice de refracción de la mezcla de disolventes respecto a la fracción en volumen del componente 1,  $dn/d\phi_1$ , se introduce en el primer compartimento de la célula una mezcla de referencia, y en el segundo, sucesiva-

mente, mezclas de diferentes composiciones pero todas ellas muy próximas a la de referencia. Los  $\Delta n$  determinados se representan frente a  $\Delta \phi_1$  que es la diferencia de fracciones en volumen entre estas mezclas y la de referencia, obteniéndose una recta de pendiente  $d n / d \phi_1$ . Este procedimiento se ha realizado para diversas mezclas de referencia que cubren todo el rango de composiciones  $\phi_1$ . Los valores de  $d n / d \phi_1$  resultan ser una función de  $\phi_1$ .

#### II.5.- Densidad.

Las densidades,  $D$ , del sistema AcN + AcAm a 25°C se han medido en un densímetro digital Anton Paar con célula de medida DMA 601 y una unidad electrónica tipo DMA 60. Su funcionamiento se basa en la medida del periodo de oscilación de una célula en forma de diapason que contiene la muestra cuya densidad se quiere medir. La temperatura se ha regulado con una precisión de  $\pm 0,005^\circ\text{C}$ .

El calitrado se ha realizado midiendo los periodos de oscilación de las sustancias puras de densidad conocida. La densidad de la mezcla se obtiene<sup>20</sup>:

$$D = \frac{(D_1 - D_2) (\tau^2 - \tau_1^2)}{\tau_1^2 - \tau_2^2} + D_1 \quad (\text{II.15})$$

donde  $D_1$ ,  $D_2$  y  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  son las densidades y periodos de oscilación de las sustancias puras y  $\tau$  el periodo de oscilación de la mezcla.

Las mezclas se han preparado inmediatamente antes de la medida por pesada en un matraz calibrado. El error estimado en la densidad es  $1 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ .

Las densidades del sistema AcAm + ClBu han sido determinadas a 25°C por el método picnométrico. Los picnómetros, contruidos con capilares de precisión se han calibrado con agua bidestilada. Las alturas alcanzadas por el líquido en el capilar con relación a una marca de referencia se han medido con un catetómetro cuya precisión es 0,01 mm. El control de la temperatura fué de  $\pm 0,005^\circ\text{C}$  y la precisión en las densidades de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ .

## II.6.- Bibliografía.

- 1.- G. Löhr, G. V. Schulz; *European Polymer J.* 10, 121, (1974).
- 2.- I. Fernández-Piérola; Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. (1980).
- 3.- H. Yamakawa; "Modern Theory of Polymer Solutions". Harper - and Row. New York. (1971)
- 4.- P. J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press, Ithaca. New York. (1953).
- 5.- G. Champetier, L. Monnerie; "Introducción a la Química Macromolecular". Ed. Espasa-Calpe. (1973).
- 6.- J. A. Riddik, W. B. Bunger; "Techniques of Chemistry. Vol. II. Organic Solvents.". Wiley Interscience. New York. (1970).
- 7.- J. Timmermans; "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds". Elsevier, Amsterdam. (1965).
- 8.- J. Brandup, E. H. Immergut; "Polymer Handbook", 2<sup>a</sup> Ed.. Wiley Interscience, New York. (1975).
- 9.- M. L. Huggins; *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2716, (1942).
- 10.- E. O. Kraemer; *Ind. Eng. Chem.* 30, 1200, (1938).
- 11.- G. V. Schulz, Y. Blaschke; *J. Prakt. Chem.* 158, 130, (1941).
- 12.- F. W. Hibrahim, H. G. Elias; *Makromol. Chem.* 76, 1, (1964).
- 13.- F. W. Hibrahim; *J. Polymer. Sci.* B2, 441, (1964).
- 14.- F. W. Hibrahim; *J. Polymer Sci.* A3, 469, (1965).
- 15.- M. B. Huglin; "Light Scattering from Polymer Solutions". Academic Press, London. (1972).
- 16.- C. J. Carr, B. H. Zimm; *J. Chem. Phys.* 18, 1616, (1950).
- 17.- G. Cohen, H. Eisenberg; *J. Chem. Phys.* 43, 3881, (1965).
- 18.- G. Deželić, J. Vavra; *Croatica Chemica Acta* 38, 35, (1966).
- 19.- A. Kruis; *Z. Physik. Chem.* 34B, 13, (1936).
- 20.- O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger; *Angew. Chem.* 27, 273, (1969).

### CAPITULO III

#### RESULTADOS EXPERIMENTALES

##### III.1.- Estudio de las mezclas de líquidos.

Las propiedades de un polímero disuelto en una mezcla - de disolventes, dependen no sólo de las interacciones de la macromolécula con los disolventes puros, sino también de la mutua interacción que tiene lugar entre los disolventes. En la interpretación de la solvatación total y preferencial de un polímero en una mezcla de disolventes, es imprescindible el conocimiento del parámetro de interacción binario entre los líquidos de la mezcla binaria. Por tanto para el estudio que se pretende realizar en esta memoria es necesario el conocimiento de las propiedades termodiná micas de las mezclas binarias en cuestión.

Con las técnicas experimentales disponibles en nuestros laboratorios ha sido posible obtener datos de viscosidad, densidad y energía Gibbs de las mezclas.

Para la mezcla AcN(1) + ClBu(2) fueron determinadas con anterioridad la energía Gibbs de exceso,  $G^E$ , y el volumen de exceso,  $V^E$ , a 25°C <sup>1</sup>, obteniéndose para la composición de la mezcla, expresada en fracción molar de AcN,  $x_1 = 0,5$  los siguientes resultados:  $G^E / RT = 0,418$  y  $V^E = 0,145 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

##### III.1.1.- Volumen de exceso.

A partir de las densidades de las mezclas AcN + AcAm y AcAm + ClBu a 25°C, se ha calculado el volumen de exceso, que -

viene dado por la expresión

$$V^E = x_1 M_1 \left( \frac{1}{D} - \frac{1}{D_1} \right) + x_2 M_2 \left( \frac{1}{D} - \frac{1}{D_2} \right) \quad (\text{III.1})$$

donde  $M_i$ ,  $D_i$  y  $x_i$  son el peso molecular, la densidad y la fracción molar del componente  $i$ , y  $D$  la densidad de la mezcla de fracción molar  $x_i$ .

En la Tabla III.1 se dan los resultados de  $D$  y  $V^E$  en función de la composición obtenidos para el sistema AcN(1) + AcAm(2) y en la Tabla III.2 los correspondientes al sistema AcAm(1) + ClBu(2).

TABLA III.1.- Densidades,  $D$ , y volumen de exceso,  $V^E$ , del sistema AcN(1) + AcAm(2) a 25°C.

| $x_1$  | $D/\text{gcm}^{-3}$ | $V^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ |
|--------|---------------------|----------------------------------|
| 0      | 0,77667             | 0                                |
| 0,1517 | 0,86607             | -0,0481                          |
| 0,3101 | 0,85954             | -0,0775                          |
| 0,4217 | 0,85319             | -0,0882                          |
| 0,5620 | 0,84307             | -0,0896                          |
| 0,6719 | 0,83281             | -0,0843                          |
| 0,7979 | 0,81716             | -0,0622                          |
| 0,9464 | 0,79008             | -0,0180                          |
| 1      | 0,87208             | 0                                |

Los resultados de  $V^E$  se han ajustado a la función

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (\text{III.2})$$

Los coeficientes  $A_i$  y la desviación estandar,  $\sigma$ , se dan en la Tabla III.3.

TABLA III.2.- Densidades,  $D$ , y volumen de exceso,  $V^E$ , del sistema AcAm (1) + ClBu (2) a 25°C.

| $x_1$  | $D/\text{gcm}^{-3}$ | $V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|--------|---------------------|-----------------------------------|
| 0      | 0,88093             | 0                                 |
| 0,0741 | 0,87996             | 0,008                             |
| 0,1532 | 0,87896             | 0,020                             |
| 0,2293 | 0,87808             | 0,029                             |
| 0,3242 | 0,87709             | 0,035                             |
| 0,4164 | 0,87614             | 0,047                             |
| 0,4994 | 0,87548             | 0,038                             |
| 0,6217 | 0,87446             | 0,042                             |
| 0,7407 | 0,87366             | 0,027                             |
| 0,8603 | 0,87286             | 0,021                             |
| 1      | 0,87208             | 0                                 |

TABLA III.3.- Coeficientes  $A_i$  y desviación estandar del ajuste de  $V^E$  por la ecuación III.2 para las mezclas de AcN (1) + AcAm (2) y AcAm (1) + ClBu (2).

| Mezcla      | $A_0$  | $A_1$  | $A_2$  | $A_3$ | $A_4$ | $\sigma$ |
|-------------|--------|--------|--------|-------|-------|----------|
| AcAm + ClBu | 0,168  | -0,037 | -0,021 | 0,107 | 0     | 0,0003   |
| AcN + AcAm  | -0,362 | -0,031 | -0,083 | 0,051 | 0,103 | 0,0006   |

En la figura III.1 se representan los volúmenes de exceso para ambos sistemas.



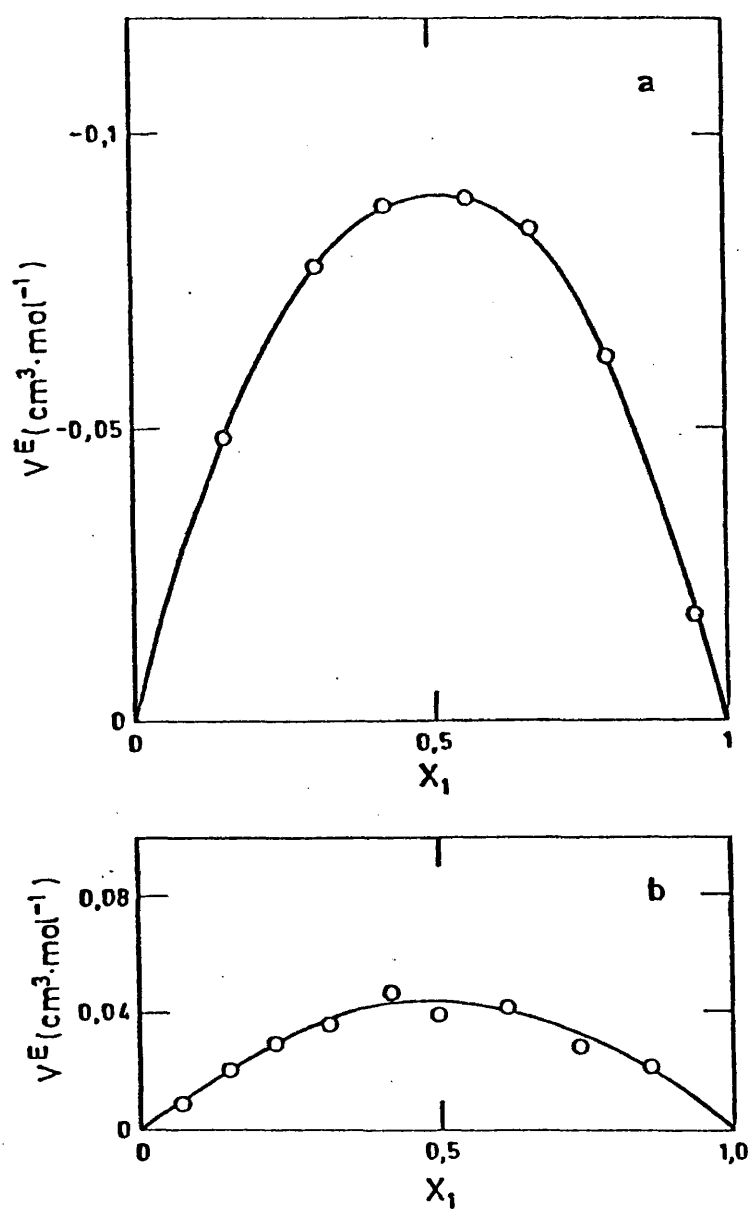


Figura III.1.- Volumen de exceso para los sistemas AcN(1) + AcAm(2) (a), y AcAm(1) + ClBu(2), (b), a 25°C.

## III.1.2.- Viscosidad.

Se han determinado las viscosidades,  $\eta$ , a 25°C de las mezclas AcN(1) + ClBu(2), AcN(1) + AcAm(2) y AcAm(1) + ClBu(2) a partir de las medidas de tiempo de flujo y densidad, utilizando la ecuación (II.6). Esta magnitud,  $\eta$ , era necesaria para poder obtener las viscosidades relativas de las disoluciones de PMMA en estas mezclas.

En la Tabla III.4 se recogen los valores de  $\eta$  en todo el rango de composiciones para las tres mezclas disolventes y su representación se da en la figura III.2.

TABLA III.4.- Viscosidades de las mezclas AcN + ClBu, AcN + AcAm y AcAm + ClBu.

| AcN (1)+ClBu (2) |                             | AcN (1)+AcAm (2) |                             | AcAm (1)+ClBu (2) |                             |
|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|
| $x_1$            | $\eta \cdot 10^2$<br>Poises | $x_1$            | $\eta \cdot 10^2$<br>Poises | $x_1$             | $\eta \cdot 10^2$<br>Poises |
| 0                | 0,426                       | 0                | 0,861                       | 0                 | 0,426                       |
| 0,0706           | 0,418                       | 0,1280           | 0,808                       | 0,0734            | 0,455                       |
| 0,1296           | 0,413                       | 0,2389           | 0,762                       | 0,1496            | 0,484                       |
| 0,2010           | 0,407                       | 0,4153           | 0,684                       | 0,2311            | 0,517                       |
| 0,2831           | 0,401                       | 0,5471           | 0,616                       | 0,3196            | 0,553                       |
| 0,3636           | 0,394                       | 0,6539           | 0,556                       | 0,4130            | 0,592                       |
| 0,4597           | 0,386                       | 0,7377           | 0,506                       | 0,5131            | 0,636                       |
| 0,5008           | 0,383                       | 0,8087           | 0,461                       | 0,6217            | 0,683                       |
| 0,5501           | 0,378                       | 0,8683           | 0,423                       | 0,7374            | 0,737                       |
| 0,5976           | 0,374                       | 0,9183           | 0,392                       | 0,8636            | 0,796                       |
| 0,6929           | 0,366                       | 1                | 0,340                       | 1                 | 0,861                       |
| 0,7999           | 0,355                       |                  |                             |                   |                             |
| 0,8624           | 0,349                       |                  |                             |                   |                             |
| 0,9229           | 0,344                       |                  |                             |                   |                             |
| 0,9562           | 0,340                       |                  |                             |                   |                             |
| 1                | 0,340                       |                  |                             |                   |                             |

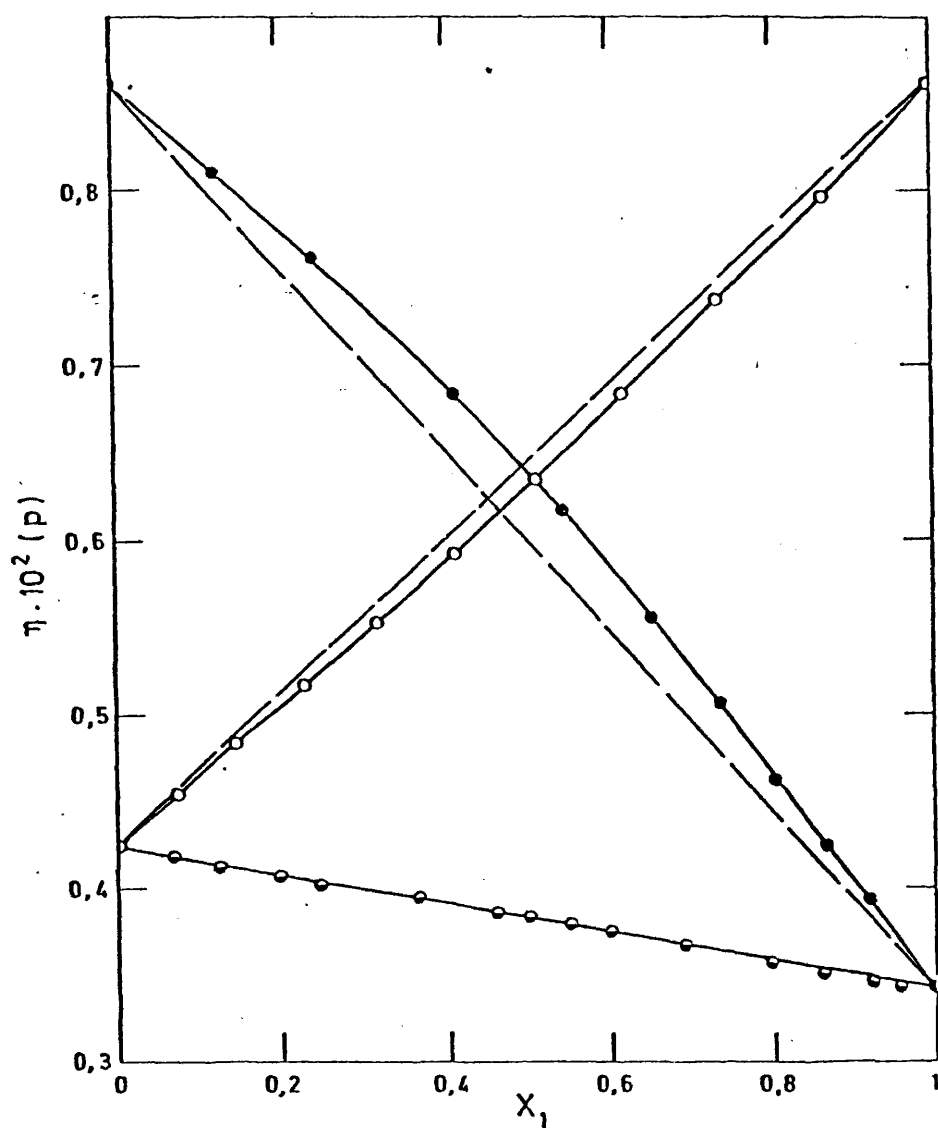


Figura III.2.- Viscosidades de las mezclas AcN(1) + ClBu(2), (○), AcN(1) + AcAm(2), (●), y AcAm(1) + ClBu(2), (○), a 25°C en función de la composición,  $x_1$ .

La función más utilizada por su sencillez para ajustar las viscosidades de una mezcla binaria es la de Grunberg -Nissan<sup>2</sup>

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d \quad (\text{III.3})$$

donde  $d$  se propone como un parámetro ajustable característico del sistema.

Se ha calculado el valor de  $d$  en las tres mezclas binarias, encontrando en AcN + ClBu y AcAm + ClBu un valor aproximadamente constante de 0,002 y 0,17, respectivamente. La mezcla AcN + AcAm no cumple la ecuación (III.3) en la forma en que fue propuesta, pues se encuentra una variación lineal del parámetro  $d$  con la composición de la mezcla  $d = 0,451 + 0,434 x_1$ ; existen precedentes en la bibliografía<sup>3-5</sup> de mezclas que presentan un comportamiento similar.

De acuerdo con la teoría de Eyring<sup>6</sup> la viscosidad de un líquido puro viene dada por la expresión

$$\eta = \left( \frac{\lambda}{b} \right)^2 \frac{h N_A}{V} \exp( \Delta G^* / RT ) \quad (\text{III.4})$$

donde  $h$  es la constante de Plank,  $V$  el volumen molar,  $b$  la anchura de la barrera de potencial,  $\lambda$  la distancia entre moléculas,  $T$  la temperatura,  $R$  la constante de los gases y  $\Delta G^*$  la energía libre de activación.

Para una mezcla la ecuación (III.4) se expresaría

$$\eta_M = \left( \frac{\lambda}{b} \right)_M^2 \frac{h N_A}{V_M} \exp( \Delta G_M^* / RT ) \quad (\text{III.5})$$

donde el subíndice  $M$  se refiere a la mezcla.

Por analogía con la termodinámica, se define la función Gibbs de exceso para el flujo viscoso,  $\Delta G^{*E}$ :

$$\Delta G^{*E} = \Delta G_M^* - \sum_{i=0}^n x_i \Delta G_i^* \quad (\text{III.6})$$

y tomando para la mezcla binaria, según la referencia 7

$$\ln \left( \frac{\lambda}{b} \right)_M = x_1 \ln \left( \frac{\lambda}{b} \right)_1 + x_2 \ln \left( \frac{\lambda}{b} \right)_2 \quad (\text{III.7})$$

se obtiene

$$\frac{\Delta G^*E}{RT} = \ln \eta_M V_M - x_1 \ln \eta_1 V_1 - x_2 \ln \eta_2 V_2 \quad (\text{III.8})$$

En la figura III.3 se muestran los valores de  $\Delta G^*E / RT$  para las tres mezclas estudiadas AcN(1) + ClBu(2), AcN(1) + AcAm(2) y AcAm(1) + ClBu(2) en función de la fracción molar del componente 1 en la mezcla binaria.

### III.1.3.- Energía Gibbs de exceso.

Para la determinación de la energía Gibbs de exceso se ha utilizado la técnica de difusión de luz, pues no disponemos de la técnica usualmente utilizada de equilibrio isoterma líquido-vapor.

Respecto a la mezcla AcAm + ClBu en que ambos componentes son isorrefractivos, no es posible caracterizarla por métodos ópticos, nuestro estudio por lo tanto queda limitado a la determinación de  $G^E$  de la mezcla AcN + AcAm.

El método seguido para la determinación de  $G^E$  a partir de medidas de difusión de luz es el desarrollado por Coumou y Mac<sup>8</sup>kor, teniendo en cuenta la correlación entre las fluctuaciones de densidad y concentración<sup>1</sup>. A continuación lo describimos brevemente.

La relación Rayleigh para luz no polarizada está compuesta por dos contribuciones, una isótropa,  $R_i$ , originada por fluctuaciones de densidad y concentración, y otra anisótropa,  $R_a$ , originada por fluctuaciones de las moléculas anisótropas

$$R = R_i + R_a \quad (\text{III.9})$$

siendo<sup>9</sup>

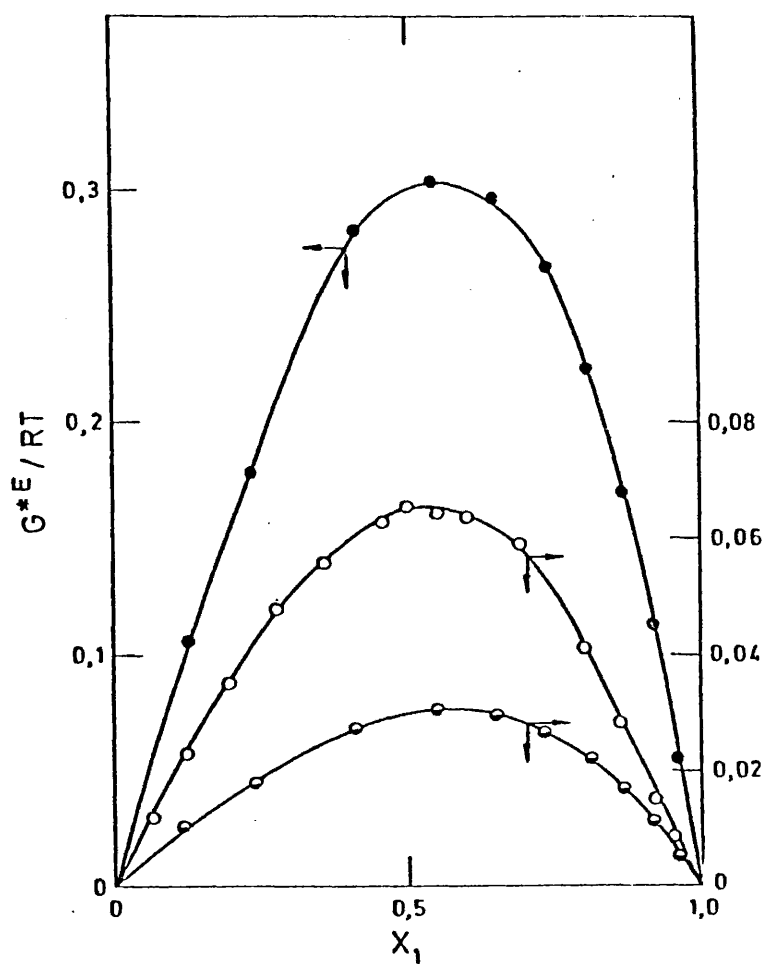


Figura III.3.- Energía Gibbs de exceso de flujo viscoso para las mezclas AcN(1) + ClBu(2), ( $\bullet$ ), AcN(1) + AcAm(2), ( $\circ$ ), y AcAm(1) + ClBu(2), ( $\circ$ ), a 25°C en función de la composición,  $x_1$ .

$$R_i = R \frac{6 - 7\rho}{6 + 6\rho} \quad (\text{III.10})$$

siendo  $\rho$  el factor de despolarización.

Como las fluctuaciones de densidad y concentración no son independientes,  $R_i$  se puede escribir como

$$R_i = R_d + R_c + R^* \quad (\text{III.11})$$

donde  $R_d$  y  $R_c$  son los términos correspondientes a las fluctuaciones de densidad y concentración, y  $R^*$  el término que tiene en cuenta la correlación entre ambos.

Según la teoría de fluctuaciones<sup>9</sup>

$$R_d = \frac{\pi^2}{2 \lambda_o^4} K T \beta_T \left[ D \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial D} \right)_T \right]^2 \quad (\text{III.12})$$

$$R_c = \frac{\pi^2}{2 \lambda_o^4} K T V_M x_1 \frac{(\partial \epsilon / \partial x_2)_T^2}{(\partial \mu_1 / \partial x_2)_T} \quad (\text{III.13})$$

Donde  $\lambda_o$  es la longitud de onda de la luz incidente en vacío,  $K T$  la energía térmica molecular,  $\beta_T$  la compresibilidad isoterma,  $x_j$  la fracción molar del componente  $j$ ,  $\mu_j$  el potencial químico del componente  $j$  a la fracción molar  $x_j$  y  $\epsilon$  la permitividad. A frecuencias ópticas  $\epsilon = n^2$ .

Para  $R^*$  se ha tomado la expresión dada por la referencia

$$R^* = \frac{\pi^2}{2 \lambda_o^4} K T \beta_T D \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial D} \right) x_1 x_2 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_T \quad (\text{III.14})$$

En la mezcla ideal se tiene  $(\partial \mu_2 / \partial x_2) = R T x_2$  (III.15) con lo que

$$R_c = R_{id} \left[ \frac{\partial \mu_2 / R T}{\partial \ln x_2} \right] \quad (\text{III.15})$$

siendo  $R_{id} = R_c$  cuando los potenciales químicos son ideales

$$R_{id} = \frac{\pi^2}{2 \lambda_o^4} x_1 x_2 \frac{V_M}{N_A} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_T^2 \quad (\text{III.17})$$

En una mezcla real

$$\frac{\partial \mu_2 / R T}{\partial \ln x_2} = 1 + \frac{\ln \gamma_2}{\ln \gamma_1} = - \frac{x_1}{x_2} \left( \frac{\partial \mu_1 / R T}{\partial \ln x_2} \right)_T \quad (\text{III.18})$$

donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad del componente  $i$ ; integrando se obtiene

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{x_1} \frac{dx_1}{x_2} \left( 1 - \frac{R_{id}}{R_c} \right) \quad (\text{III.19})$$

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{x_2} \frac{dx_2}{x_1} \left( 1 - \frac{R_{id}}{R_c} \right) \quad (\text{III.20})$$

$$G^E = R T (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (\text{III.21})$$

Se ha medido para diversas mezclas AcN + AcAm, a 25°C, la intensidad de la luz difundida a 45°,  $I_{45}$ , a 90°,  $I_{90}$  y a 135°,  $I_{135}$ , (45° y 135° para chequear la disimetría) con luz incidente natural, y a 90° con luz incidente polarizada vertical,  $I_V$ , y horizontalmente,  $I_H$ . En la figura III.4 se representan  $I$ ,  $I_V$  e  $I_H$  en función de la fracción molar de AcN,  $x_1$ .

Los factores de despolarización,  $\rho$ , se han obtenido como

$$\rho = \frac{I_H}{I_V} \quad (\text{III.22})$$

Así mismo, se ha determinado,  $dn / d\phi_1$ , variación del índice de refracción de las mezclas con la fracción en volumen del acetonitrilo



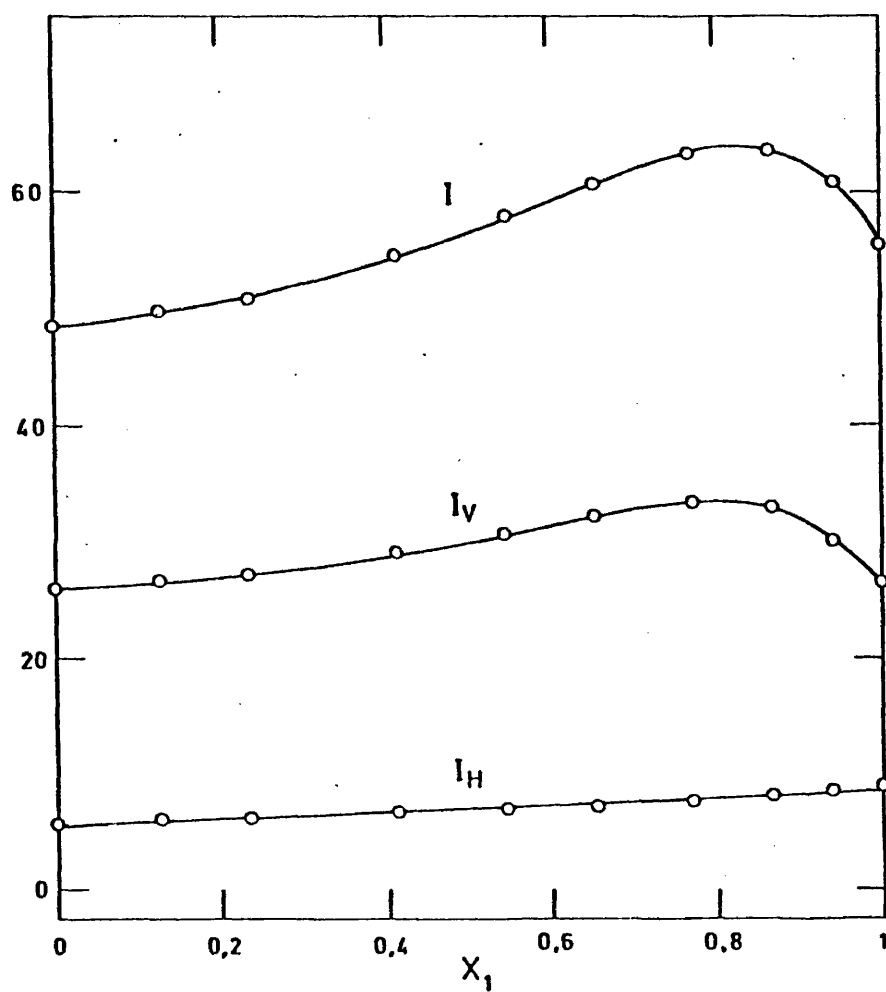


Figura III.4.- Intensidad (en unidades arbitrarias) de la luz difundida a  $90^\circ$  por las mezclas AcN(1) + AcAm(2) con luz incidente de 546 nm, no polarizada, ( $I$ ), polarizada horizontalmente, ( $I_H$ ), y verticalmente ( $I_V$ ).

lo,  $\phi_1$ , en función de  $\phi_1$ , que se representa en la figura III.5, y cuyo ajuste lineal es

$$\frac{dn}{d\phi_1} = - \frac{dn}{d\phi_2} = - 0,0589 - 0,8 \cdot 10^{-3} \phi_1 \quad (\text{III.23})$$

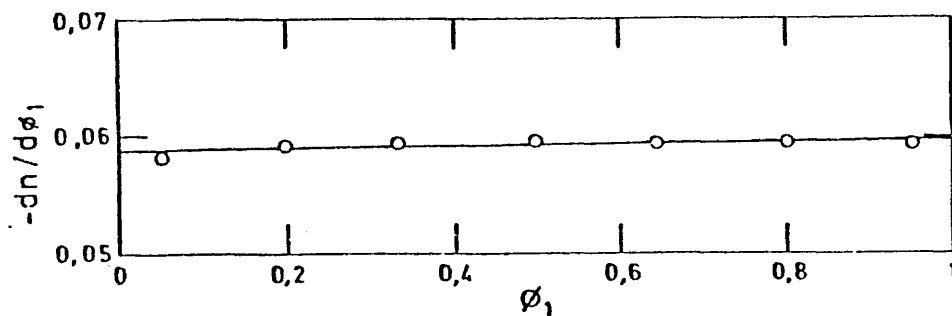


Figura III.5.-  $-dn/d\phi_1$  para el sistema AcN(1) + AcAm(2) medido por refractometría diferencial con luz de 546 nm.

Con  $I$ ,  $I_H$  e  $I_V$  se han obtenido  $R$ ,  $\rho$ , y  $R_i$  utilizando las ecuaciones II.11, III.22 y III.10. Para calcular  $R_d$  y  $R^*$  es necesario conocer previamente  $\beta_T$  y  $D \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial D} \right)_T$ . Esta última magnitud se ha estimado a través de la fórmula de Eykman

$$D \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial D} \right)_T = \frac{2 n (n^2 - 1) (n + 0,4)}{n^2 + 1 + 0,8 n} \quad (\text{III.24})$$

Como para  $x_1 = 1$  y  $x_2 = 1$ ,  $R_d = R_1$ , de la expresión III.12 se ha calculado  $\beta_T$  para los componentes puros, para las mezclas se ha tomado el valor promedio en fracciones en volumen de los componentes puros.

Para calcular  $R_{id}$  y  $R^*$  se necesita  $\partial \epsilon / \partial x_2$  que se ha tomado como

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} = 2 n \frac{\partial n}{\partial x_2} = 2 n \frac{V_1}{V_2} \left( \frac{\phi_2}{x_2} \right)^2 \frac{dn}{d\phi_2} \quad (\text{III.25})$$

El índice de refracción de la mezcla en función de la composición se ha calculado integrando la ecuación III.23.

En la Tabla III.5 se dan los valores de la relación Rayleigh, y de sus componentes, así como el factor de despolarización,  $\rho$ , y  $R_{id}$ .

En la figura III.6 se muestran los resultados obtenidos para  $R_1$ ,  $R_d + R^*$ ,  $R_c$  y  $R_{id}$ . Los coeficientes de actividad se han calculado a partir de  $R_c$  y  $R_{id}$  de acuerdo con las ecuaciones III.19 y III.20, por integración gráfica. Los resultados de  $\gamma_1$  y  $G^E$  se muestran en la figura III.7.

Los valores de  $\beta_T$ ,  $R$  y  $\rho$  obtenidos para los disolventes puros se dan en la Tabla III.6. Se ha calculado  $\beta_T$  para el AcN a partir de la ecuación de Tait

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = C \lg \left( \frac{B + P}{B + P_0} \right) \quad (\text{III.26})$$

donde  $C$  y  $B$  son parámetros característicos de cada sustancia,  $P$  es la presión,  $P_0$  es una presión de referencia y  $V$  y  $V_0$  son los volúmenes molares a  $P$  y  $P_0$ , respectivamente. A  $25^\circ\text{C}$ :  $B = 229$  bar, y  $C = 0,237$  y tomando  $V_0$  a 1 bar de la referencia 11 se obtiene  $\beta_T = 1,14 \cdot 10^{-9}$  Pa, que concuerda muy satisfactoriamente con el valor obtenido en este trabajo.

Se ha estudiado la mezcla AcN + AcAm a la luz del método de Prigogine-Flory-Patterson<sup>12</sup> con un potencial de tipo Van der Waals, según el cual la energía Gibbs de exceso viene dada para moléculas de tamaño semejante por la ecuación (III.27):

TABLA III.5.- Relación Rayleigh, sus componentes y factor de depolarización para la mezcla AcN(1) + AcAm(2) en función de la composición a 25°C.

| $x_1$  | $R \cdot 10^6$<br>cm <sup>-1</sup> | $\rho$ | $R_1 \cdot 10^6$<br>cm <sup>-1</sup> | $R_a \cdot 10^6$<br>cm <sup>-1</sup> | $R_d \cdot 10^6$<br>cm <sup>-1</sup> | $R_c \cdot 10^6$<br>cm <sup>-1</sup> | $R_{id} \cdot 10^6$<br>cm <sup>-1</sup> |
|--------|------------------------------------|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| 0      | 5,02                               | 0,227  | 3,01                                 | 2,01                                 | 3,01                                 | 0                                    | 0                                       |
| 0,1318 | 5,14                               | 0,228  | 3,07                                 | 2,07                                 | 2,98                                 | 0,11                                 | 0,07                                    |
| 0,2397 | 5,26                               | 0,227  | 3,15                                 | 2,11                                 | 2,95                                 | 0,23                                 | 0,14                                    |
| 0,4133 | 5,56                               | 0,229  | 3,31                                 | 2,24                                 | 2,90                                 | 0,48                                 | 0,29                                    |
| 0,5471 | 5,85                               | 0,227  | 3,51                                 | 2,35                                 | 2,84                                 | 0,75                                 | 0,42                                    |
| 0,6524 | 6,06                               | 0,225  | 3,65                                 | 2,41                                 | 2,78                                 | 0,97                                 | 0,54                                    |
| 0,7745 | 6,25                               | 0,229  | 3,73                                 | 2,52                                 | 2,69                                 | 1,14                                 | 0,64                                    |
| 0,8677 | 6,20                               | 0,252  | 3,50                                 | 2,70                                 | 2,60                                 | 0,99                                 | 0,61                                    |
| 0,9407 | 5,85                               | 0,290  | 3,00                                 | 2,85                                 | 2,50                                 | 0,55                                 | 0,41                                    |
| 1      | 5,26                               | 0,335  | 2,40                                 | 2,86                                 | 2,40                                 | 0                                    | 0                                       |

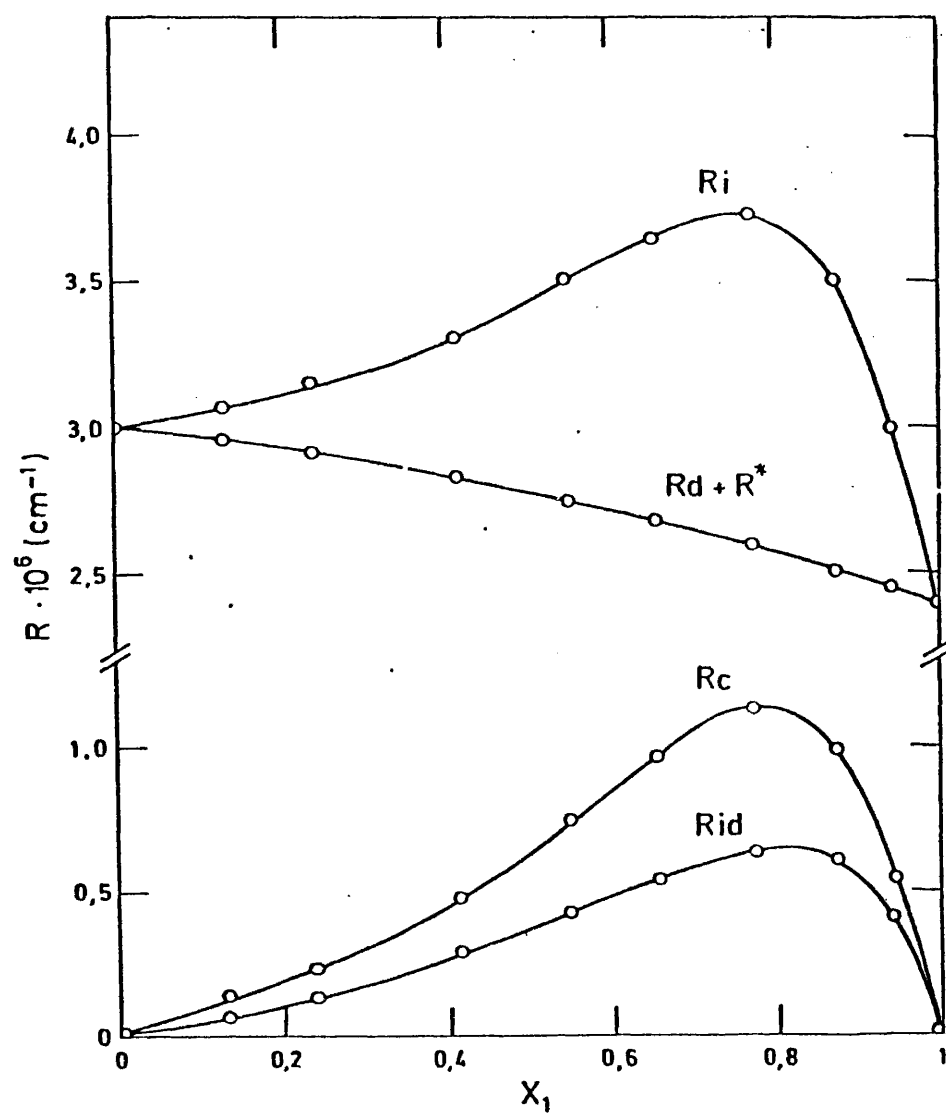


Figura III.6.- Contribuciones a la relación Rayleigh ( $R$ ) del sistema AcN(1) + AcAm(2). Parte isotrópica, ( $R_i$ ), término de fluctuaciones de densidad, ( $R_d$ ), término de fluctuaciones de concentración, ( $R_c$ ), término de correlación entre fluctuaciones de densidad y concentración, ( $R^*$ ), caso ideal, ( $R_{id}$ ).

41

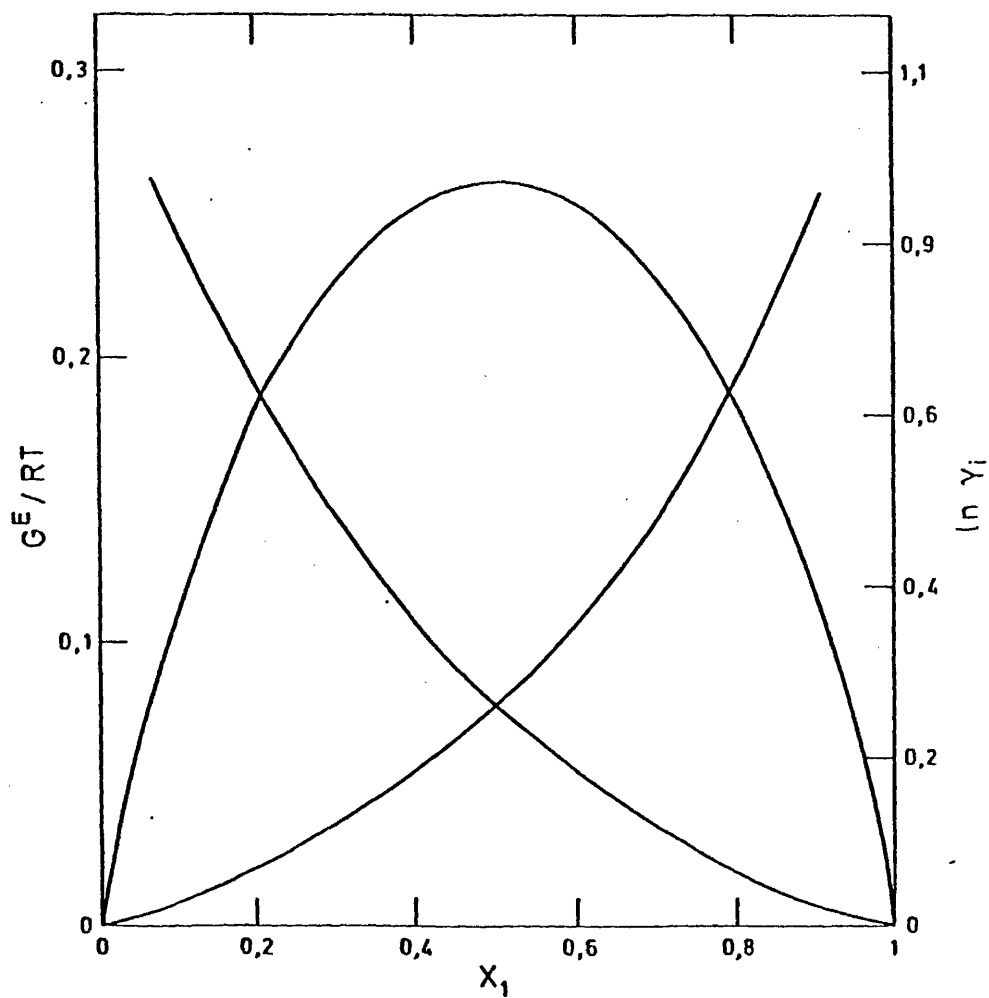


Figura III.7.- Coeficientes de actividad, ( $\gamma_i$ ), y energía Gibbs de exceso, ( $G^E$ ), para el sistema AcN(1) + AcAm(2) a 25°C.

TABLA III.6.- Relación Rayleigh, factor de despolarización y compresibilidad isoterma para AcN y AcAm a 25°C.

|                                 | Acetonitrilo | Acetato de n-amilo |
|---------------------------------|--------------|--------------------|
| $R \cdot 10^6 / \text{cm}^{-1}$ | 5,26         | 5,02               |
| $\rho$                          | 0,34         | 0,23               |
| $\beta_T 10^9 / \text{Pa}^{-1}$ | 1,12         | 0,92               |

$$G^E = \sum_{i=1}^2 [x_i V_i^* P_i^* (\bar{V}_i^{-1} - \bar{V}^{-1}) + 3x_i V_i^* P_i^* \bar{T}_i \ln \frac{\bar{V}_i^{1/3} - 1}{\bar{V}^{1/3} - 1} - RTx_i \ln \frac{x_i}{\phi_i}] + \frac{x_1 V_1^* \theta_2}{\bar{V}} x_{12} \quad (\text{III.27})$$

donde  $\bar{V}_i = V_i / V_i^*$  y  $\bar{T}_i = T / T_i^*$ , siendo  $V_i^*$  el volumen neto de los segmentos de las moléculas de la especie  $i$ ,  $T_i^*$  la relación entre la energía de interacción y la energía térmica de los grados externos de libertad<sup>13</sup>,  $x_{12}$  está relacionado con las energías de los distintos contactos  $i-j$  y se considera un parámetro ajustable  $\phi_i$  es la fracción de segmentos definida por Flory<sup>12</sup>,  $x_i$  la fracción molar de  $i$  y  $\theta_i$  la fracción de superficie del componente  $i$ <sup>12</sup>. Los parámetros característicos de los distintos componentes se han obtenido por el procedimiento usual<sup>12</sup> a partir de la densidad,  $D$ , del coeficiente de expansión térmica,  $\alpha$ , y de la compresibilidad isotérmica,  $\beta_T$ . La superficie externa,  $S_i$ , se ha obtenido utilizando el método de contribución de grupos descrito por Bondi<sup>14</sup> y la relación superficie/volumen necesaria en el cálculo de  $\theta_i$  a través de  $S_i$  y  $V_i^*$ . Los coeficientes de expansión isoterma se han obtenido a través de los datos bibliográficos de densidad en función de la temperatura<sup>15</sup>. En la Tabla III.7 se muestran los valores de  $\alpha$ ,  $S$ ,  $V^*$ ,  $P^*$  y  $T^*$  estimados para AcN y AcAm.

TABLA III.7.- Coeficiente de expansión térmica, superficie externa y parámetros característicos de reducción para AcN y AcAm.

|      | $\alpha \cdot 10^3$<br>$K^{-1}$ | $S \cdot 10^{-9}$<br>$cm^2 \cdot mol^{-1}$ | $v^*$<br>$cm^3 \cdot mol^{-1}$ | $p^*$<br>$J \cdot cm^{-3}$ | $T^*$<br>$K$ |
|------|---------------------------------|--|--------------------------------|----------------------------|--------------|
| AcN  | 1,378                           | 4,31                                       | 40,03                          | 641                        | 4449         |
| AcAm | 1,224                           | 11,85                                      | 115,55                         | 660                        | 4707         |

Para cada valor de  $x_{12}$  se ha obtenido  $\bar{V}$  de la mezcla - resolviendo la ecuación de estado con un método iterativo del tipo Newton-Gauss.

Aunque según el modelo de Flory,  $x_{12}$  debería ser independiente de la composición, no es este el caso del sistema aquí estudiado; en la Tabla III.8 aparecen los valores del parámetro  $x_{12}$  en todo el rango de composición, observándose una variación del 80% al pasar de  $x_1 = 0,9$  a  $x_1 = 0,1$ ; así mismo, se muestran los valores calculados para las distintas funciones de exceso:  $v^E$ ,  $h^E$  y  $G^E$ . Se ve que el valor de  $v^E$  predicho es positivo mientras que el experimental (ver Tabla III.1) es negativo y pequeño. Mato<sup>16</sup> ha medido las entalpías de exceso de AcN con acetatos de n-alkilo a 25°C, la representación de  $h^E$  frente al número de átomos de carbono del radical alkilo, proporciona rectas para  $2 \leq n \leq 4$ , la extrapolación a  $n = 5$  para  $x_1 = 0,5$  da  $h^E = 485 - J \cdot mol^{-1}$ , valor muy alejado de los valores predichos por el modelo con los valores de  $x_{12}$  que corresponden a  $G^E$ .

Se ha calculado también el parámetro  $x_{12}$  que mejor reproduce todos los datos de  $G^E$ , para lo que se ha usado un algoritmo basado en el principio de máxima verosimilitud<sup>17</sup>, obteniendo  $x_{12} = 86 \pm 4 J \cdot cm^{-3}$ ; en la Tabla III.8 se muestran los valores experimentales y calculados de  $G^E$ . La capacidad de predicción de  $v^E$  y  $h^E$  no se ve modificada respecto al caso anterior.



No es sorprendente la falta de capacidad de predicción que tiene el modelo de Flory en el presente sistema, al igual que en el sistema AcN + ClBu<sup>1</sup>. El AcN es una sustancia que muestra un alto grado de orden de corto alcance<sup>18</sup> lo que se refleja de manera notable en las propiedades termodinámicas de exceso<sup>19</sup>, y por otro lado tanto AcN como ClBu y AcAm son sustancias polares, y por tanto las interacciones dipolo-dipolo jugarán un papel importante en estas mezclas, y ninguno de estos hechos se tiene en cuenta en el desarrollo teórico del modelo.

TABLA III.8.-  $X_{12}$  calculado a partir de  $G_{\text{exp}}^E$ , volumen de exceso y entalpías de exceso calculadas con los valores de  $X_{12}$ ,  $G^E$  experimental y  $G^E$  calculada con  $X_{12} = 86 \text{ J cm}^{-3}$  para AcN(1) + AcAm(2) a 25°C.

| $x_1$ | $X_{12}$<br>$\text{J cm}^{-3}$ | $V_{\text{cal}}^E$<br>$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ | $H_{\text{cal}}^E$<br>$\text{J mol}^{-1}$ | $G_{\text{exp}}^E$<br>$\text{J mol}^{-1}$ | $G_{\text{cal}}^E$<br>$\text{J mol}^{-1}$ |
|-------|--------------------------------|--|---|---|---|
| 0,9   | 126                            | 0,356  | 516                                       | 281                                       | 196                                       |
| 0,8   | 111                            | 0,601  | 868                                       | 455                                       | 334                                       |
| 0,7   | 101                            | 0,779  | 1114                                      | 565                                       | 455                                       |
| 0,6   | 93                             | 0,900  | 1272                                      | 625                                       | 556                                       |
| 0,5   | 87                             | 0,969  | 1350                                      | 646                                       | 637                                       |
| 0,4   | 81                             | 0,980  | 1344                                      | 629                                       | 682                                       |
| 0,3   | 77                             | 0,915  | 1236                                      | 568                                       | 673                                       |
| 0,2   | 73                             | 0,759  | 1008                                      | 456                                       | 587                                       |
| 0,1   | 69                             | 0,471  | 617                                       | 276                                       | 386                                       |

Como se ha puesto de manifiesto<sup>20</sup> la rotura de las correlaciones de orden (CMO) en AcN al producirse la disolución deben reflejarse en una contribución fuertemente positiva en  $H^E$  y  $S^E$ , poniéndose de manifiesto en un grado mucho menor en  $G^E$ <sup>21</sup>. En el sistema AcN + AcAm observamos un comportamiento muy diferente al de otros sistemas en que se producen contribuciones CMO, el valor de  $G^E$  es superior a  $H^E$  y muy superior a  $TS^E$ , lo que no es frecuente

excepto en sistemas con efecto de impedimento estérico<sup>22</sup> o con interacciones específicas que se manifiesta en contribuciones fuertemente negativas en  $H^E$  y  $TS^E$  produciéndose un alto grado de compensación entálpico-entrópica<sup>22</sup>.

Una magnitud muy sensible al orden molecular de los líquidos es la anisotropía óptica, obtenible a partir de la relación Rayleigh anisotrópica a través de la expresión<sup>23</sup>

$$R_a = \frac{16}{135} \frac{\pi^2}{\lambda_o^4} \frac{N_A D}{M} (n^2 + 2)^2 \gamma^2 G \quad (\text{III.26})$$

siendo  $\gamma^2$  la anisotropía óptica media y G un factor relacionado con la función de correlación orientacional.

Hay tres contribuciones fundamentales a  $R_a$ <sup>24,25</sup>

- 1.- Anisotropía óptica de la molécula.
- 2.- Correlaciones orientacionales entre las moléculas.
- 3.- Dispersión inducida por colisiones moleculares.

esta última contribución puede llegar a ser del 30% de  $R_a$  total<sup>26</sup>, siendo necesaria la obtención del espectro Rayleigh para su evaluación<sup>27</sup>, por lo tanto no es posible calcular las contribuciones de orden a partir de nuestros resultados, a pesar de la importancia de dicho factor en el AcN<sup>18</sup> y su notable contribución a las magnitudes termodinámicas de mezcla.<sup>20</sup>

Eyring<sup>6</sup> ha encontrado estudiando diversos sistemas de líquidos, una relación directa entre la energía Gibbs de exceso de flujo viscoso y la función Gibbs de exceso termodinámica:  $\Delta G^{*E} = -G^E / 2,45$ . Las mezclas AcN + ClBu y AcN + AcAm no cumplen tal relación, siendo la última la que más se aparta del comportamiento previsto, obteniendo viscosidades de mezcla superiores a las que se obtendrían a partir de la correlación anterior. También se ha sugerido que el parámetro d, de la ecuación III.3 se puede considerar como una medida de la interacción en el sistema<sup>4</sup>, valores positivos serían indicativos de fuertes interacciones específicas mientras que valores negativos y grandes en valor absoluto indicarían la no existencia de tales interacciones. De los sistemas es-

tudiados en esta memoria el mayor valor de  $d$ , como vimos anteriormente se ha obtenido para AcN + AcAm. Los resultados de viscosidad apoyan, pues, las explicaciones dadas al comportamiento termodinámico de la mezcla, pues la existencia de interacciones específicas tiende a aumentar la viscosidad<sup>29</sup>.

Por último Skubla<sup>30</sup> parece encontrar a partir del estudio de un gran número de sistemas una correlación entre el signo de las desviaciones de la viscosidad respecto a la línea que une los valores de los componentes puros, la naturaleza química de los componentes, el volumen de exceso y la energía Gibbs de exceso. A partir de este estudio cualitativo, por comparación con los sistemas estudiados, se explica el comportamiento de la mezcla AcN + AcAm, con  $G^E$  positiva y  $V^E$  negativo y pequeño y que presenta una viscosidad superior a la media correspondiente a los líquidos puros, por prevalecer un efecto de empaquetamiento entre las moléculas de tan diferente tamaño, mientras que para el sistema AcN + ClBu con  $G^E$  positiva y  $V^E$  positivo, en principio cabría esperar una desviación negativa de la viscosidad, si bien el comportamiento de mezclas de este tipo en las que interviene el AcN presenta anomalías<sup>30</sup> respecto a la situación esperada y no queda clara su interpretación.

### III.2.- Pesos moleculares de las muestras de PMMA.

Las seis muestras de PMMA que se han utilizado para la realización del presente trabajo se han caracterizado, determinando su peso molecular promedio en peso,  $\bar{M}_w$ , en acetato de etilo a 25°C. En la figura III.8 se representa  $K c / \Delta R_{90^\circ}$  frente a  $c$  para todos los pesos moleculares. Los resultados de  $\bar{M}_w$  se muestran en la Tabla III.9.

TABLA III.9.- Pesos moleculares promedio en peso,  $\bar{M}_w$ , de las muestras de PMMA

| Muestra | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ |
|---------|---------------------------|
| A       | 73,4                      |
| B       | 87,5                      |
| C       | 124,4                     |
| D       | 189,                      |
| E       | 232,                      |
| F       | 168,                      |

### III.3.- Viscosidades de las disoluciones de PMMA.

#### III.3.1.- Determinación del límite de régimen diluido.

En la determinación de la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , del PMMA en los disolventes puros y mezclas que se estudian en esta memoria hemos encontrado que la viscosidad reducida no presenta un comportamiento lineal cuando se representa en función de la concentración en el rango de concentraciones en que hemos trabajado, siempre menor al 2%.

Esta dependencia no lineal no es función del método de extrapolación que se utilice en la determinación de  $[\eta]$ , así a través de los resultados de  $\eta_{sp}$  y  $c$  tanto las representaciones de Huggins ( $\eta_{sp}$  vs  $c$ ), Kraemer ( $\ln \eta_r/c$  vs  $c$ ) y Schulz-Blaschke

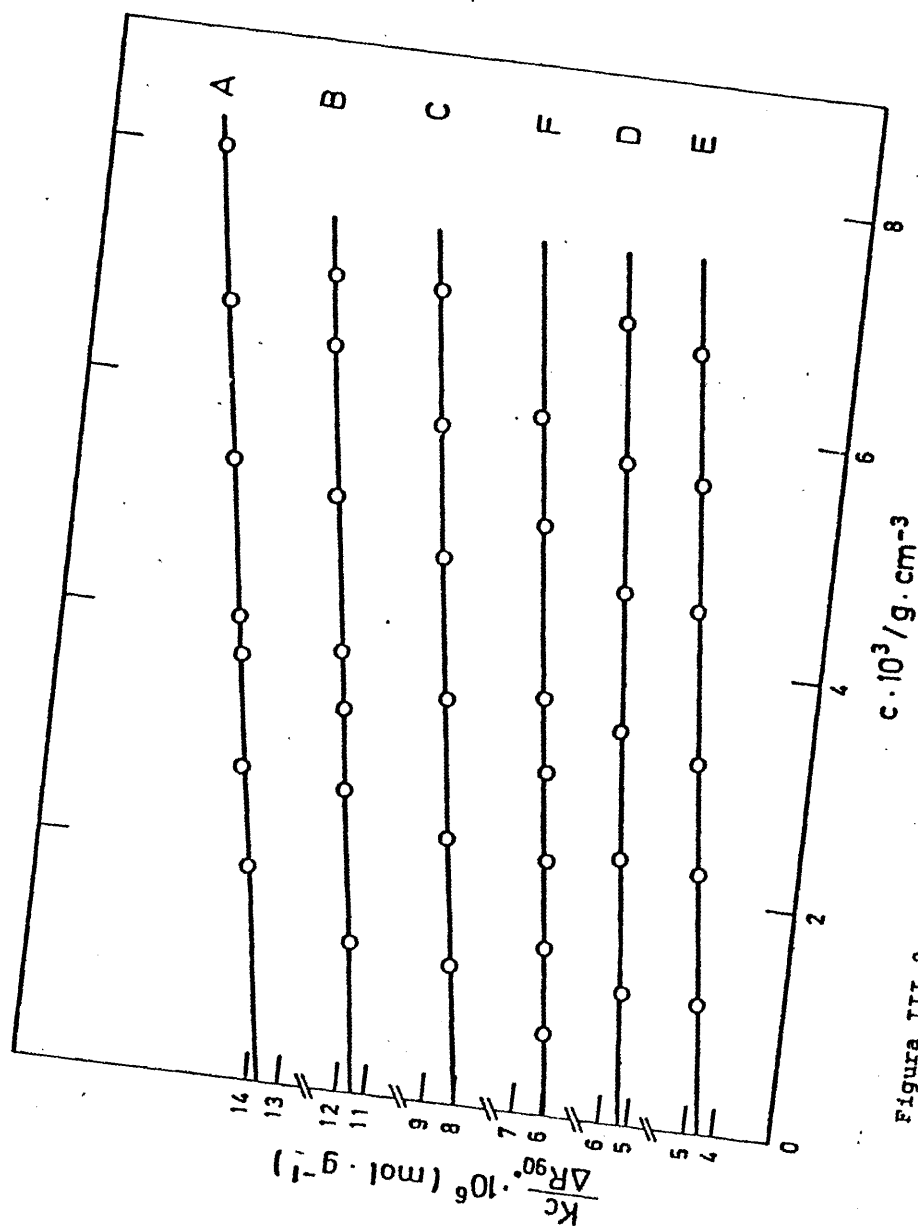


Figura III.8.- Medidas de difusión de luz de las muestras de PMMA utilizadas en acetato de etilo a 25°C.

( $\eta_{sp} / c$  vs  $\eta_{sp}$ ) presentan desviaciones de la linealidad a partir de un cierto valor de la concentración de polímero,  $c$ . Como ejemplo presentamos en la figura III.9 los resultados obtenidos para la muestra C en cloroformo a 25°C.

El cambio de comportamiento lineal a una dependencia más compleja se ha encontrado tanto en buenos disolventes (cloroformo y benceno), como en malos (AcN, ClBu y AcAm) y en las mezclas cosolventes (AcN + ClBu y AcN + AcAm) para los diversos pesos moleculares estudiados.

La concentración  $c'$  que marca el tránsito de régimen diluido, en que las representaciones son lineales, a un régimen más complejo, se ha determinado para ver la relación que existe entre ella y el volumen ocupado por la macromolécula en disolución, es decir, su variación en función del peso molecular del polímero y de la calidad termodinámica del disolvente. Para cubrir este objetivo, se han medido las viscosidades de disoluciones de PMMA, en un rango lo suficientemente amplio de concentraciones como para que tal tránsito sea detectable; en AcN, ClBu, benceno, cloroformo y mezclas cosolventes AcN + ClBu de diferente composición.

En la figura III.10 mostramos las representaciones de Huggins para las muestras B, C, E en cloroformo; en la figura III.11 para A, D y E en benceno, y en las figuras III.12 a III.14 para la muestra C en ClBu y mezclas AcN(1) + ClBu(2) de composiciones  $\phi_1 = 0,05$  y  $0,33$ , respectivamente. En estas figuras se ha marcado la concentración  $c'$  a la que la dependencia deja de ser lineal para cada sistema. Comparando los resultados obtenidos para los diversos pesos moleculares,  $\bar{M}_w$ , en benceno y cloroformo vemos como  $c'$  decrece a medida que  $\bar{M}_w$  aumenta, y comparando los resultados para un mismo peso molecular, muestra C, en cloroformo y ClBu vemos que  $c'$  es mayor en un mal disolvente (ClBu) que en un buen disolvente (cloroformo).

La determinación visual de  $c'$  no nos parece un procedimiento adecuado, por ello hemos seguido un método numérico. En principio hemos partido de la ecuación de Huggins (II.7), el primer método (A) ha consistido en ajustar los tres primeros puntos corres-

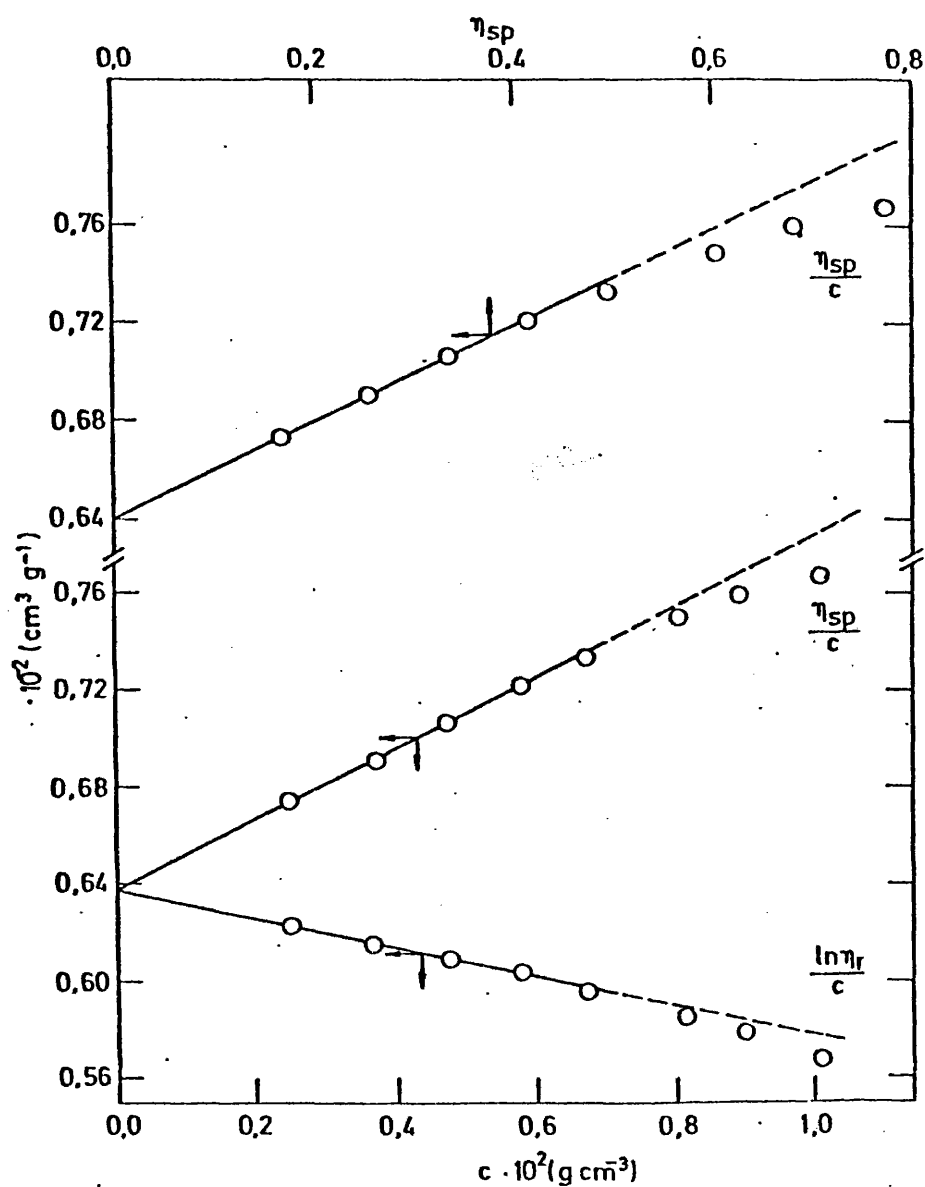


Figura III.9.- Representación de Huggins ( $\eta_{sp}/c$  vs  $c$ ), Kraemer ( $\ln \eta_r/c$  vs  $c$ ) y Schulz-Blaschke ( $\eta_{sp}/c$  vs  $\eta_{sp}$ ) para la muestra C de PMMA en cloroformo a 25°C.

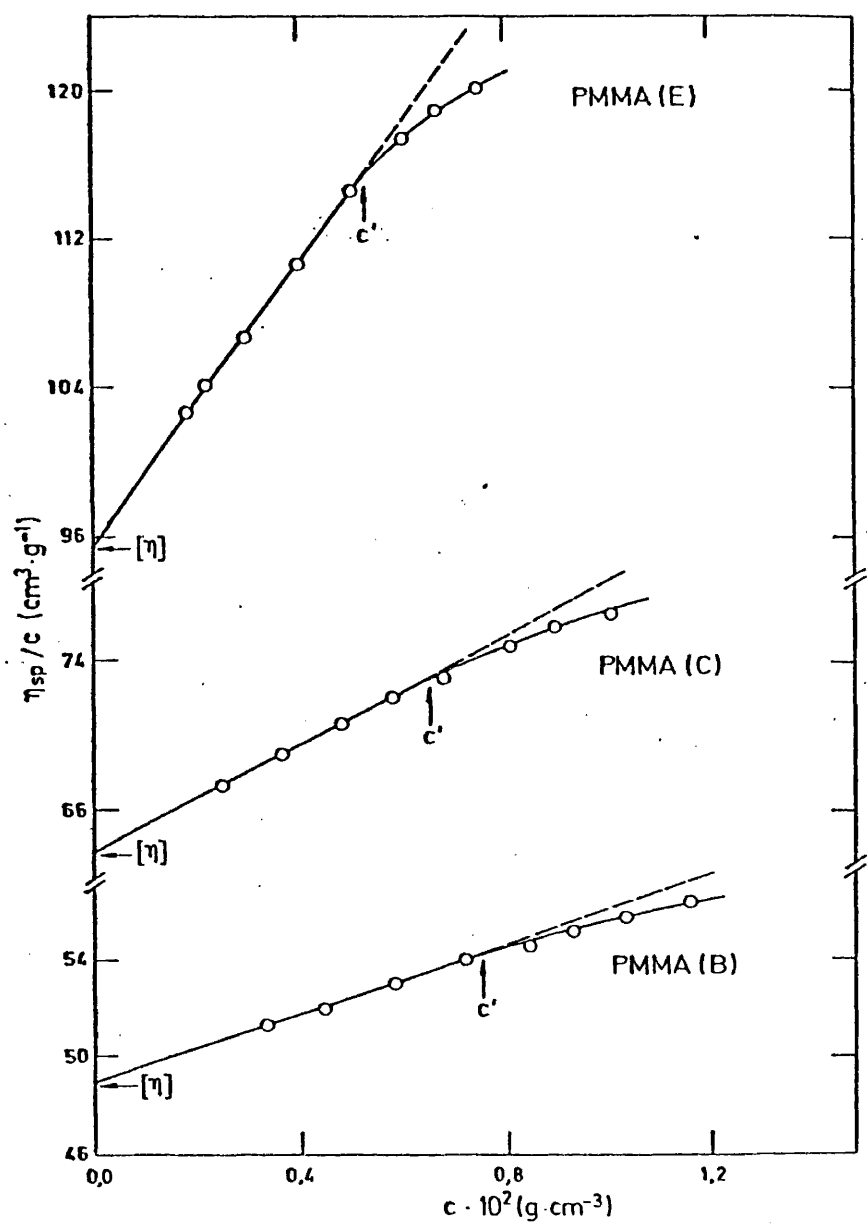


Figura III.10.- Representaciones de Huggins para las muestras de PMMA B, C y E en cloroformo a 25°C.



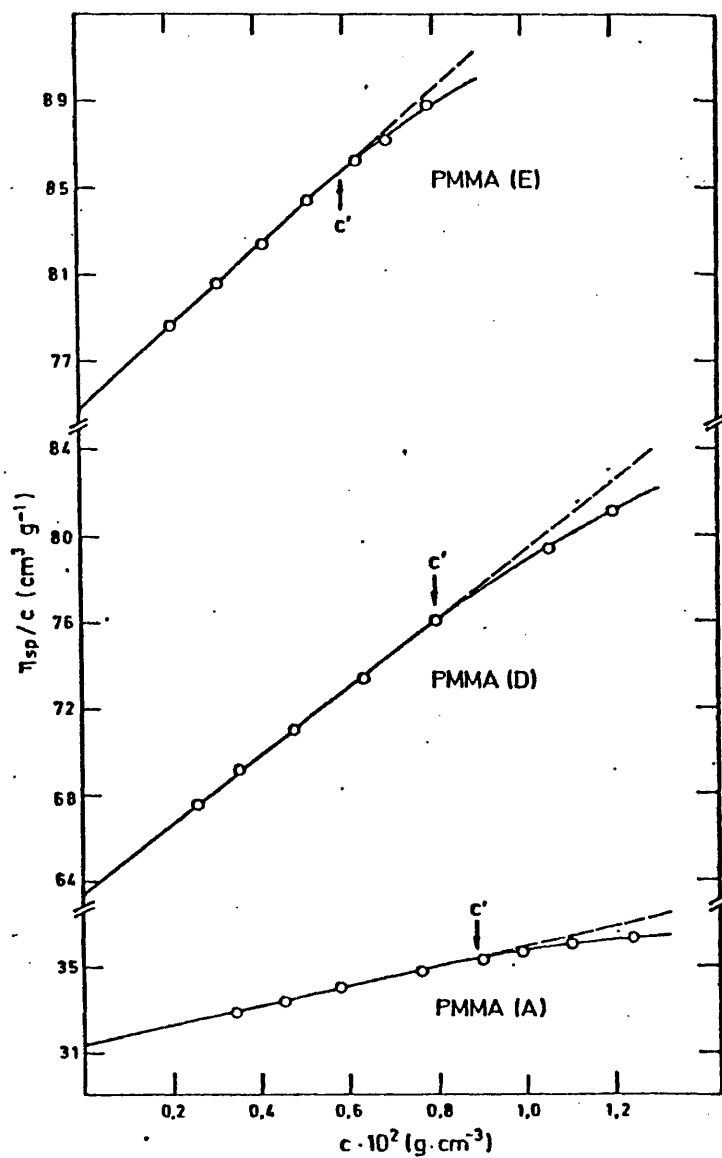


Figura III.11.- Representaciones de Huggins para las muestras de PMMA A, D y E en benceno a 25°C.

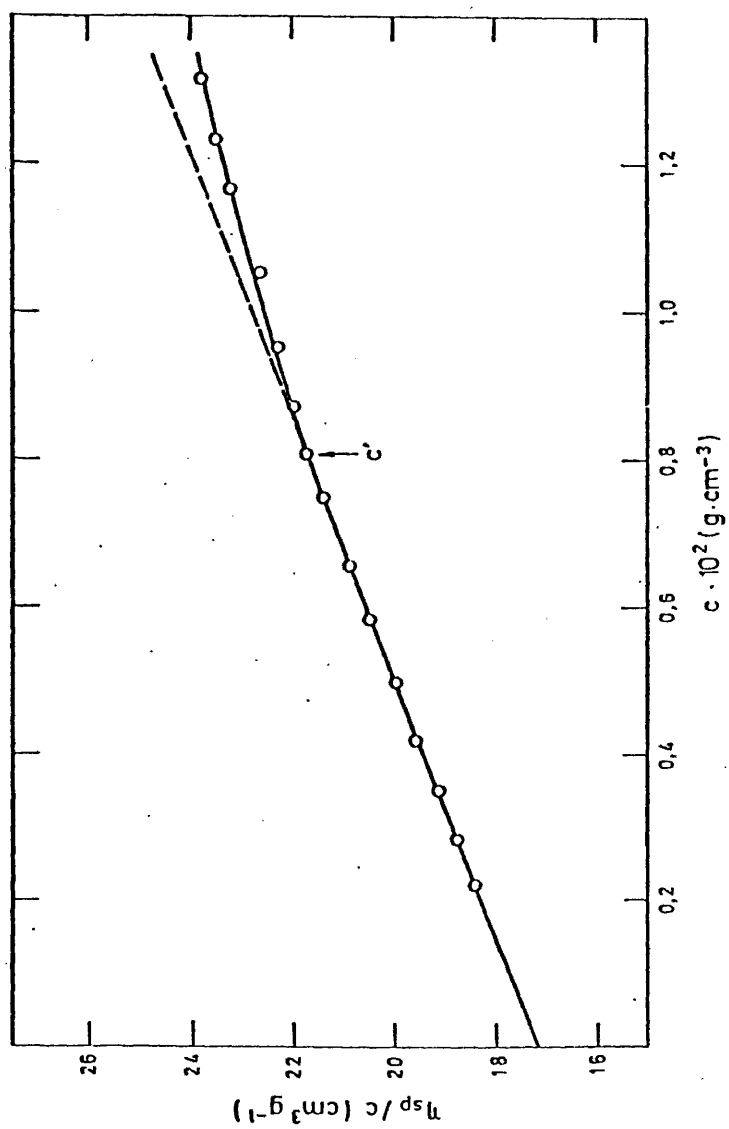


Figura III.12.- Representación de Huggins para la muestra C de PMMA en ClBu a 25°C.

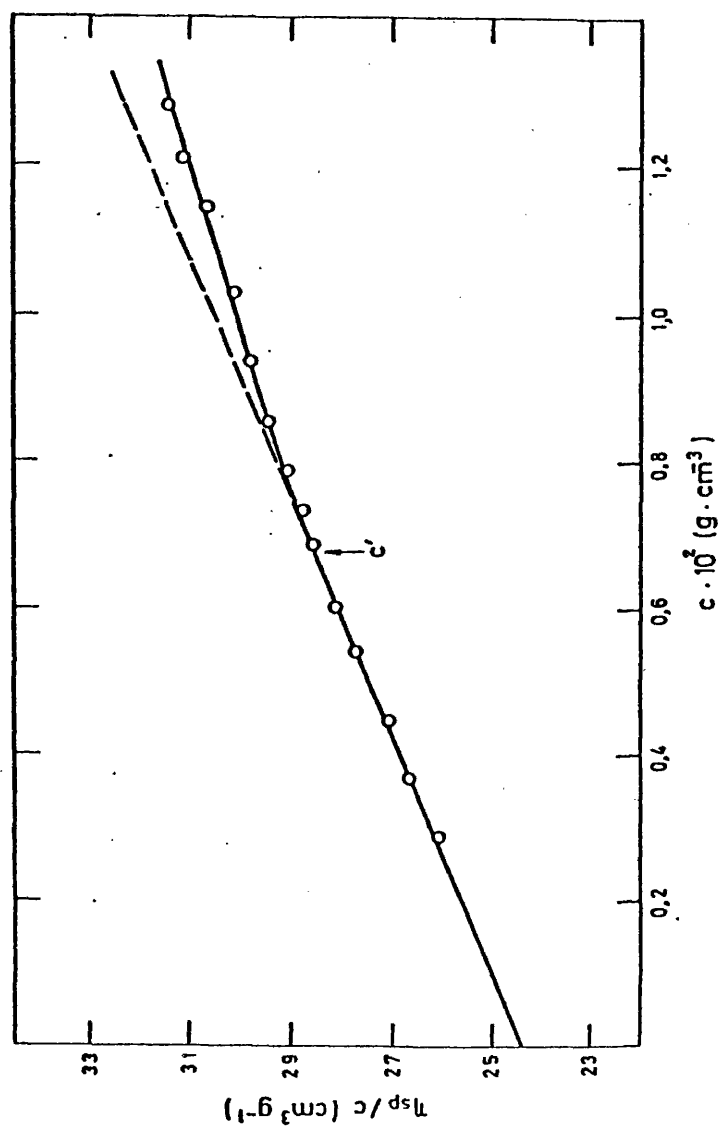


Figura III.13.- Representación de Huggins para la muestra C de PMMA en la mezcla AcN(1) + ClBu(2) de composición  $\phi_1 = 0,05$ , a  $25^\circ\text{C}$ .

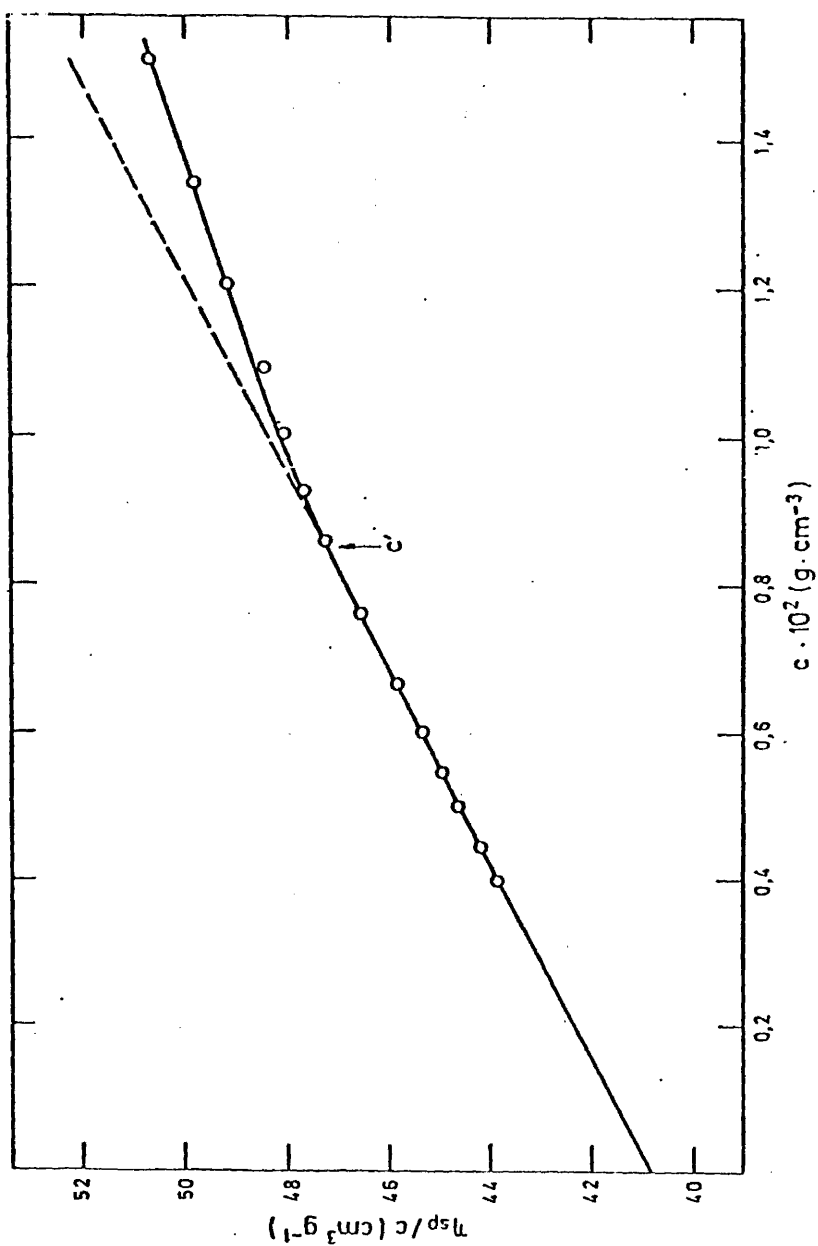


Figura III.14.- Representación de Huggins para la muestra C de  
PMMA en la mezcla AcN(1) + ClBu(2) de composición  
 $\phi_1 = 0,33$ , a 25°C.

pendientes a las disoluciones más diluidas, y obtener  $K_H$  y  $[\eta]$ , luego repetimos el ajuste incluyendo el punto siguiente de concentración inmediatamente superior y así sucesivamente, de tal forma que si tenemos  $n$  puntos experimentales ( $\eta_{sp}, c$ ) el número de puntos incluido en el primer ajuste es tres, en el segundo cuatro y en el último  $n$ , obteniendo  $n-2$  valores de  $K_H$  y  $[\eta]$ . En el segundo método (B) se parte igualmente del ajuste de los tres primeros puntos de concentración más diluida, pero al incluir un nuevo punto, de concentración superior, se elimina el punto de concentración más baja, permaneciendo el número de puntos en el ajuste constante e igual a tres, y obteniendo como en el caso anterior  $n-2$  valores de  $[\eta]$  y  $K_H$ .

Estos  $n-2$  valores de  $[\eta]$  y  $K_H$  se han representado en función de la concentración del último punto incluido en el ajuste (el más concentrado) y se determinó  $c'$  como la concentración en que  $[\eta]$  y  $K_H$  sufren un cambio acusado.

En la figura III.15 mostramos la determinación de  $c'$  por ambos métodos para la muestra C en ClBu. Cuando  $c < c'$ ,  $[\eta]$  y  $K_H$  deberían ser independientes de la concentración, siendo estos valores de la viscosidad intrínseca y  $K_H$  del polímero en el disolvente estudiado; a  $c > c'$ ,  $[\eta]$  aumenta con la concentración mientras que  $K_H$  disminuye, estos valores variables de  $[\eta]$  y  $K_H$  evidentemente sólo son aparentes, pues provienen de la extrapolación a dilución infinita de los resultados correspondientes a régimen no diluido.

Resultados similares de  $c'$  se obtienen a través de la representación de Schulz-Blaschke, en la que por ambos métodos, A y B, se determina el valor de  $\eta_{sp}$  para el que  $\eta_{sp} / c$  deja de ser función lineal de  $\eta_{sp}$ , obteniendo los valores de  $c'$ .

Los valores de  $c'$  obtenidos en los sistemas estudiados se dan en las Tablas III.10 y III.11, y se analizan en el apartado III.4.5, donde se discute la posible relación de esta concentración límite con la concentración de solapamiento, ( $c^*$ ), de los ovillos macromoleculares en disolución.

Cabe notar que en los disolventes ClBu y AcN no se ha

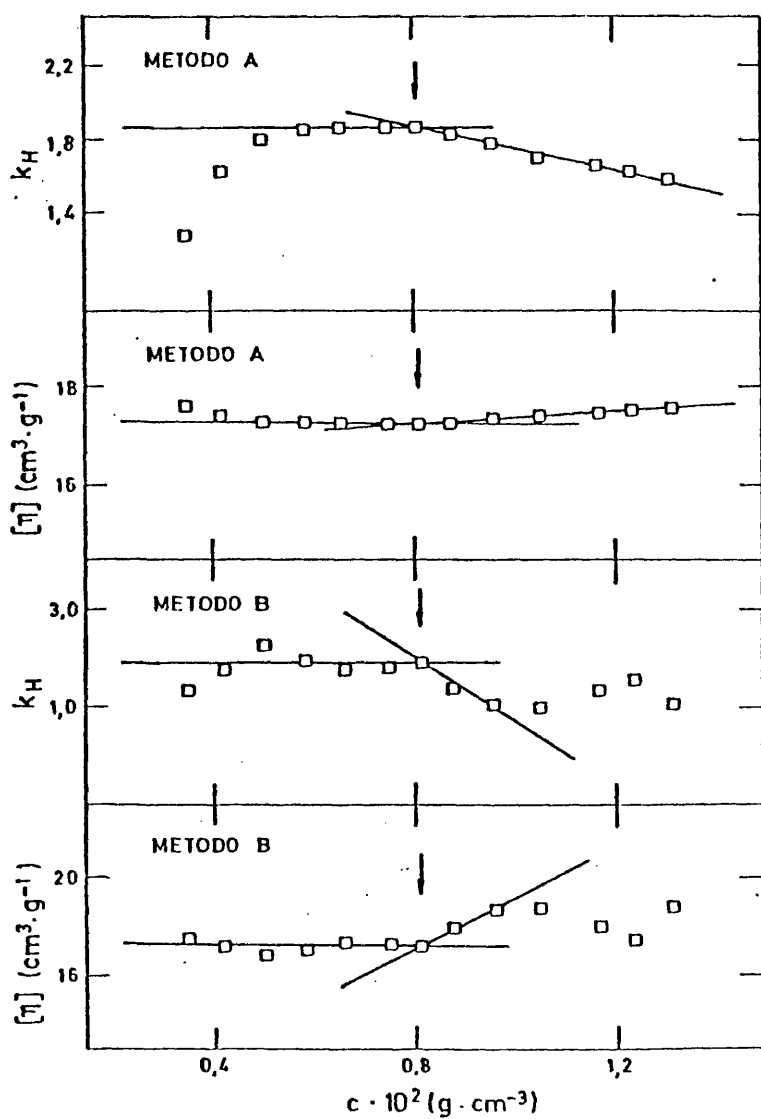


Figura III.15.- Determinación de  $c'$  por los métodos numéricos A y B descritos en el texto. Muestra C de PMMA en ClBu.

podido determinar para todos los pesos moleculares,  $\bar{M}_w$ , la concentración  $c'$  porque el rango de concentraciones cubierto no fué el adecuado debido a la limitada solubilidad del PMMA en estos malos disolventes.

TABLA III.10.- Concentraciones que marcan el límite del régimen diluido ( $c'$ ) en benceno, cloroformo, AcN y ClBu a 25°C para las diferentes muestras de PMMA.

| Muestra | $c' \cdot 10^2 / \text{g cm}^{-3}$ |                        |              |               |
|---------|------------------------------------|------------------------|--------------|---------------|
|         | $\text{Cl}_3\text{CH}$             | $\text{C}_6\text{H}_6$ | $\text{AcN}$ | $\text{ClBu}$ |
| A       | 0,90                               | 0,79                   | 1,00         | -             |
| B       | 0,75                               | 0,78                   | -            | -             |
| C       | 0,65                               | 0,66                   | 0,95         | 0,81          |
| D       | 0,63                               | 0,63                   | 0,62         | 0,58          |
| E       | 0,53                               | 0,57                   | -            | -             |

TABLA III.11.- Concentraciones que marcan el límite del régimen diluido ( $c'$ ) para la muestra C de PMMA en AcN(1) + ClBu(2) en función de la fracción en volumen de la mezcla,  $\phi_1$ .

|                                    |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\phi_1$                           | 0,0  | 0,05 | 0,11 | 0,24 | 0,33 | 0,43 |
| $c' \cdot 10^2 / \text{g cm}^{-3}$ | 0,81 | 0,78 | 0,79 | 0,79 | 0,83 | 0,98 |
| $\phi_1$                           | 0,48 | 0,54 | 0,75 | 0,84 | 0,90 | 1,0  |
| $c' \cdot 10^2 / \text{g cm}^{-3}$ | 0,90 | 0,86 | 0,76 | 0,76 | 0,76 | 0,95 |

### III.3.2.- Viscosidad intrínseca y constante de Schulz-Blaschke del PMMA en las mezclas cosolventes AcN + ClBu y AcN + AcAm.

Se han determinado a 25°C las viscosidades intrínsecas y  $K_S$  de las muestras A, C, D y E de PMMA de diferentes pesos moleculares (ver Tabla III.9) en las mezclas AcN(1) + ClBu(2) de diferente composición y de las muestras A, B, D y E en las mezclas AcN(1) + AcAm(2). Estos resultados se muestran en las Tablas III.12 y III.13. En las figuras III.16 y III.17 se representa  $[\eta]$  en función de la fracción en volumen de AcN en la mezcla binaria.

Los dos sistemas se comportan de forma similar, presentando un gran aumento de la viscosidad intrínseca respecto a los valores correspondientes en los disolventes puros. En cada sistema el valor máximo de  $[\eta]$  para los diversos pesos moleculares estudiados corresponde a la misma composición de mezcla,  $\phi_1 = 0,4$  en la mezcla AcN(1) + ClBu(2), que concuerda con el máximo encontrado para el segundo coeficiente del virial por difusión de luz - ( $\phi_1 = 0,43$  en este mismo sistema)<sup>31</sup> y  $\phi_1 = 0,5$  en la mezcla AcN(1) + AcAm(2).

En la Tabla III.14 se dan los valores de  $\Delta[\eta]$  en %, en el máximo de las curvas respecto a los disolventes puros, calculados a través de la expresión

$$\Delta[\eta] = \left( \frac{[\eta]}{[\eta]_1\phi_1 + [\eta]_2\phi_2} - 1 \right) 100 \quad (\text{III.21})$$

Estos pronunciados aumentos en la viscosidad intrínseca no son comunes en polímeros no iónicos. Además hay que considerar que los pesos moleculares con los que trabajamos son relativamente pequeños, menores de 250.000, y la viscosidad intrínseca siempre es mayor cuanto mayor es el peso molecular.

Hay muy pocas mezclas cosolventes que presenten aumentos similares a los encontrados aquí, los casos mejor estudiados son poliestireno + acetona + ciclohexano y poli-p-terbutilfenilmetacrilato + acetona + ciclohexano<sup>32-34</sup>.



TABLA III.12.- Viscosidad intrínseca y  $K_S$  de las muestras A, B, D y E de PMMA en AcN(1) + ClBu(2) a 25°C.

| PMMA (A) |                          |       | PMMA (C) |                          |       |
|----------|--------------------------|-------|----------|--------------------------|-------|
| $\phi_1$ | $[\eta] \cdot 10^{-2} *$ | $K_S$ | $\phi_1$ | $[\eta] \cdot 10^{-2} *$ | $K_S$ |
| 0,0      | 0,151                    | 0,84  | 0,0      | 0,211                    | 1,22  |
| 0,072    | 0,206                    | 0,46  | 0,050    | 0,304                    | 0,67  |
| 0,140    | 0,236                    | 0,36  | 0,100    | 0,379                    | 0,49  |
| 0,230    | 0,264                    | 0,33  | 0,200    | 0,472                    | 0,38  |
| 0,320    | 0,281                    | 0,28  | 0,300    | 0,524                    | 0,34  |
| 0,400    | 0,283                    | 0,30  | 0,400    | 0,549                    | 0,30  |
| 0,500    | 0,277                    | 0,34  | 0,500    | 0,534                    | 0,35  |
| 0,630    | 0,259                    | 0,40  | 0,600    | 0,501                    | 0,40  |
| 0,750    | 0,234                    | 0,42  | 0,700    | 0,452                    | 0,43  |
| 0,870    | 0,192                    | 0,49  | 0,800    | 0,382                    | 0,50  |
| 1,0      | 0,131                    | 1,04  | 0,900    | 0,285                    | 0,81  |

| PMMA (D) |                          |       | PMMA (E) |                          |       |
|----------|--------------------------|-------|----------|--------------------------|-------|
| $\phi_1$ | $[\eta] \cdot 10^{-2} *$ | $K_S$ | $\phi_1$ | $[\eta] \cdot 10^{-2} *$ | $K_S$ |
| 0,0      | 0,176                    | 1,39  | 0,0      | 0,234                    | 0,94  |
| 0,050    | 0,246                    | 0,81  | 0,100    | 0,437                    | 0,46  |
| 0,110    | 0,306                    | 0,50  | 0,200    | 0,546                    | 0,38  |
| 0,240    | 0,383                    | 0,38  | 0,300    | 0,614                    | 0,31  |
| 0,330    | 0,412                    | 0,38  | 0,400    | 0,633                    | 0,33  |
| 0,390    | 0,416                    | 0,35  | 0,500    | 0,619                    | 0,36  |
| 0,430    | 0,411                    | 0,34  | 0,600    | 0,582                    | 0,37  |
| 0,480    | 0,410                    | 0,36  | 0,750    | 0,490                    | 0,44  |
| 0,540    | 0,396                    | 0,38  | 0,870    | 0,362                    | 0,62  |
| 0,750    | 0,327                    | 0,47  | 0,950    | 0,262                    | 0,98  |
| 0,840    | 0,272                    | 0,64  | 1,0      | 0,191                    | 1,41  |
| 0,900    | 0,230                    | 0,90  |          |                          |       |
| 1,0      | 0,155                    | 1,56  |          |                          |       |

\* en  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

TABLA III.13.- Viscosidad intrínseca y  $K_S$  de las muestras A, B, D y E de PMMA en AcN(1) + AcAm(2) a 25°C.

| PMMA (A) |                          |       | PMMA (B) |                          |       |
|----------|--------------------------|-------|----------|--------------------------|-------|
| $\phi_1$ | $[\eta] \cdot 10^{-2} *$ | $K_S$ | $\phi_1$ | $[\eta] \cdot 10^{-2} *$ | $K_S$ |
| 0,0      | 0,139                    | 0,96  | 0,0      | 0,151                    | 1,15  |
| 0,100    | 0,196                    | 0,37  | 0,100    | 0,220                    | 0,45  |
| 0,200    | 0,219                    | 0,38  | 0,200    | 0,250                    | 0,46  |
| 0,401    | 0,240                    | 0,40  | 0,402    | 0,278                    | 0,47  |
| 0,502    | 0,242                    | 0,35  | 0,501    | 0,280                    | 0,43  |
| 0,701    | 0,216                    | 0,47  | 0,701    | 0,246                    | 0,60  |
| 0,821    | 0,183                    | 0,68  | 0,820    | 0,211                    | 0,76  |
| 1,0      | 0,131                    | 1,04  | 0,900    | 0,181                    | 0,89  |
|          |                          |       | 1,0      | 0,139                    | 1,27  |

| PMMA (D) |                          |       | PMMA (E) |                          |       |
|----------|--------------------------|-------|----------|--------------------------|-------|
| $\phi_1$ | $[\eta] \cdot 10^{-2} *$ | $K_S$ | $\phi_1$ | $[\eta] \cdot 10^{-2} *$ | $K_S$ |
| 0,0      | 0,188                    | 1,39  | 0,0      | 0,207                    | 1,14  |
| 0,100    | 0,315                    | 0,47  | 0,100    | 0,352                    | 0,38  |
| 0,199    | 0,380                    | 0,40  | 0,201    | 0,430                    | 0,37  |
| 0,301    | 0,415                    | 0,43  | 0,402    | 0,495                    | 0,40  |
| 0,401    | 0,438                    | 0,40  | 0,500    | 0,504                    | 0,39  |
| 0,500    | 0,446                    | 0,39  | 0,700    | 0,432                    | 0,54  |
| 0,601    | 0,430                    | 0,40  | 0,821    | 0,353                    | 0,67  |
| 0,700    | 0,382                    | 0,54  | 0,900    | 0,293                    | 0,83  |
| 0,750    | 0,344                    | 0,50  | 1,0      | 0,191                    | 1,41  |
| 0,820    | 0,309                    | 0,78  |          |                          |       |
| 0,899    | 0,262                    | 0,87  |          |                          |       |
| 1,0      | 0,178                    | 1,66  |          |                          |       |

\* en  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .

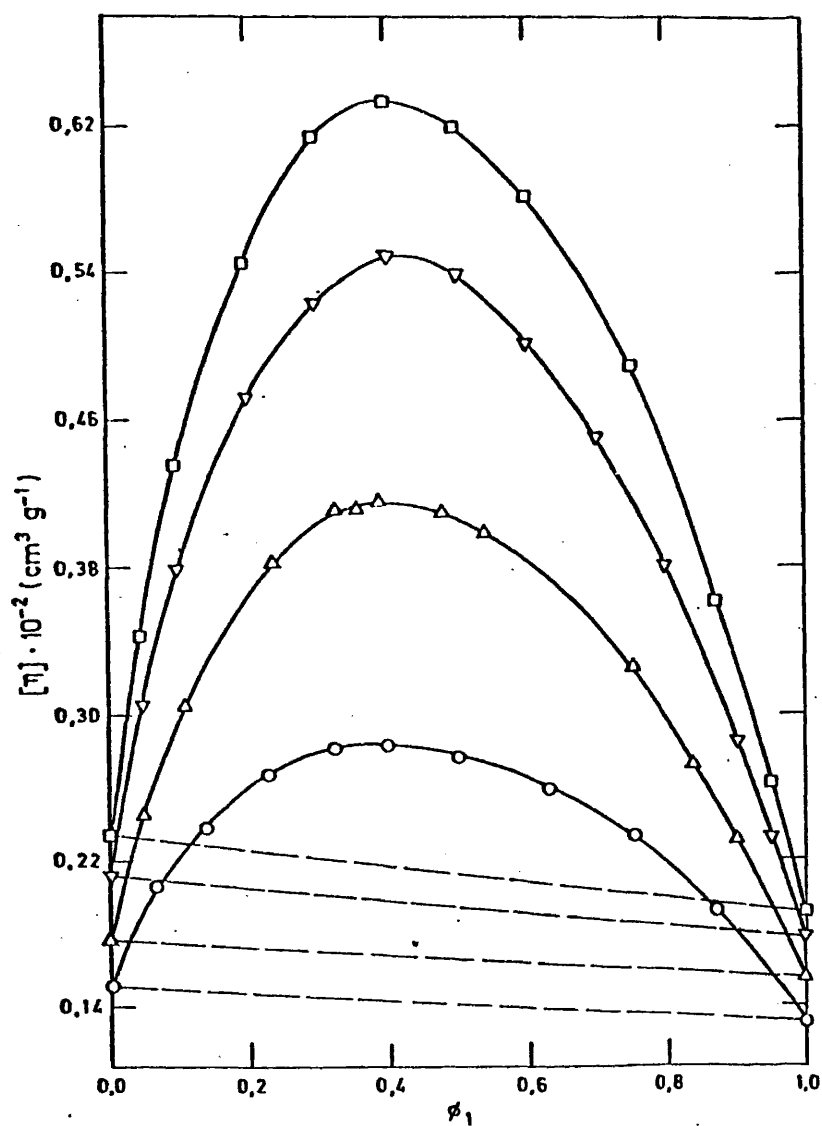


Figura III.16.- Viscosidad intrínseca de las muestras de PMMA:  
A, (o), C, ( $\Delta$ ), D, ( $\nabla$ ), y E, ( $\square$ ), en AcN + ClBu  
a 25°C.

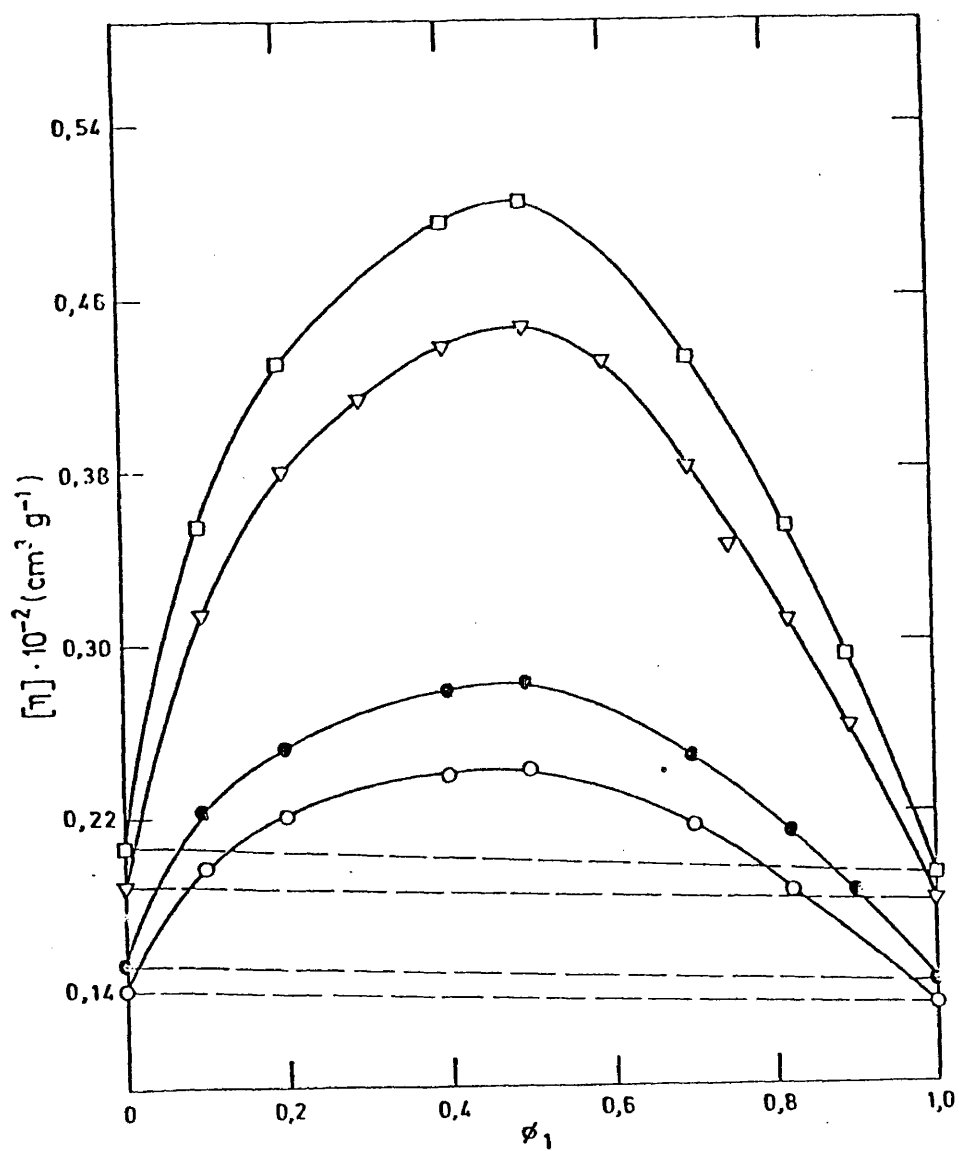


Figura III.17.- Viscosidad intrínseca de las muestras de PMMA: A, ( $\circ$ ), B, ( $\bullet$ ), D, ( $\nabla$ ), y E, ( $\square$ ), en AcN + AcAm a 25°C.

TABLA III.14.-  $\Delta[\eta]$  (en %) de las muestras de PMMA en AcN(1) + ClBu(2) a  $\phi_1 = 0,4$  y en AcN(1) + AcAm(2) a  $\phi_1 = 0,5$

| Muestra de PMMA | A  | B  | C   | D   | E   |
|-----------------|----|----|-----|-----|-----|
| Mezcla          |    |    |     |     |     |
| AcN + ClBu      | 97 | -- | 148 | 177 | 190 |
| AcN + AcAm      | 81 | 93 | -   | 144 | 154 |

Este comportamiento es una manifestación del efecto cosolvente, el polímero tiene en la mezcla cosolvente una temperatura theta menor que en los disolventes puros, el ovillo macromolecular se hincha más y ofrece mayor resistencia al flujo, aumentando por tanto su viscosidad intrínseca. Cabe notar que el razonamiento inverso no es correcto, un máximo en la viscosidad intrínseca no indica que la mezcla de disolventes sea cosolvente, sino sólo que su poder solvatante es superior al de los disolventes puros. Así el sistema PMMA + benceno + metanol a 25°C <sup>35</sup> presenta un máximo en  $[\eta]$ , pero no es cosolvente, pues a esta temperatura, si bien el metanol es un precipitante del PMMA <sup>36</sup>, el benceno es un buen disolvente de este polímero <sup>36</sup>.

Si comparamos los incrementos de viscosidad intrínseca en las dos cosolventes, vemos que le corresponden valores mucho mayores a la mezcla AcN + ClBu, es decir, es la más potente a efectos de solvatar el ovillo macromolecular; este hecho está de acuerdo con la idea de que la incompatibilidad entre los dos líquidos que forman la mezcla favorece la solvatación del polímero <sup>37</sup>, la energía Gibbs de exceso de la mezcla AcN + ClBu es más elevada <sup>1</sup> ( $G^E/RT, (x_1 = 0,5) = 0,418$ ) que la de AcN + AcAm ( $G^E/RT, (x_1 = 0,5) = 0,25$ ) determinada en este trabajo.

Se puede predecir de forma cuantitativa el incremento

de solvatación que produce una mezcla de disolventes a través de las teorías termodinámicas de disoluciones; tal tratamiento ya ha sido efectuado para el sistema PMMA + AcN + ClBu<sup>31</sup>, y en el Capítulo IV de esta memoria se presenta para PMMA + AcN + AcAm.

Hemos encontrado en estos sistemas cosolventes una acusada variación de la constante de Schulz-Blaschke a medida que se varía la composición de la mezcla cosolvente, como se puede ver en las figuras III.18 y III.19, en las que se representa  $K_S$  en función de  $\phi_1$  para las diferentes muestras de PMMA estudiadas en ambas cosolventes.

En los disolventes puros y composiciones de mezcla próximas a ellos,  $K_S$ , fuera de lo habitual, alcanza valores muy elevados, mientras que a composiciones intermedias de mezcla, correspondiendo con las zonas de  $[\eta]$  máxima, se alcanzan mesetas a las que les corresponde un valor de  $K_S = 0,3-0,4$ , que son los típicos encontrados en buenos disolventes. En la Tabla III.15 damos los resultados de  $[\eta]$  y  $K_S$  encontrados en benceno y cloroformo, conocidos buenos disolventes del PMMA<sup>36</sup>.

TABLA III.15.-  $[\eta]$  y  $K_S$  en buenos disolventes para el PMMA

| Muestra | Benceno                                    |       | Cloroformo                                 |       |
|---------|--|-------|--|-------|
|         | $[\eta]10^2$<br>$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $K_S$ | $[\eta]10^2$<br>$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $K_S$ |
| A       | 0,322                                      | 0,30  | 0,421                                      | 0,30  |
| B       | 0,470                                      | 0,33  | 0,642                                      | 0,30  |
| D       | 0,642                                      | 0,30  | 0,862                                      | 0,30  |
| E       | 0,755                                      | 0,27  | 0,969                                      | 0,32  |

En estos buenos disolventes  $K_S$  permanece constante con el peso molecular, como nos ocurre en las mezclas que provocan una mayor solvatación del ovillo, sin embargo en ClBu, AcN y AcAm, y

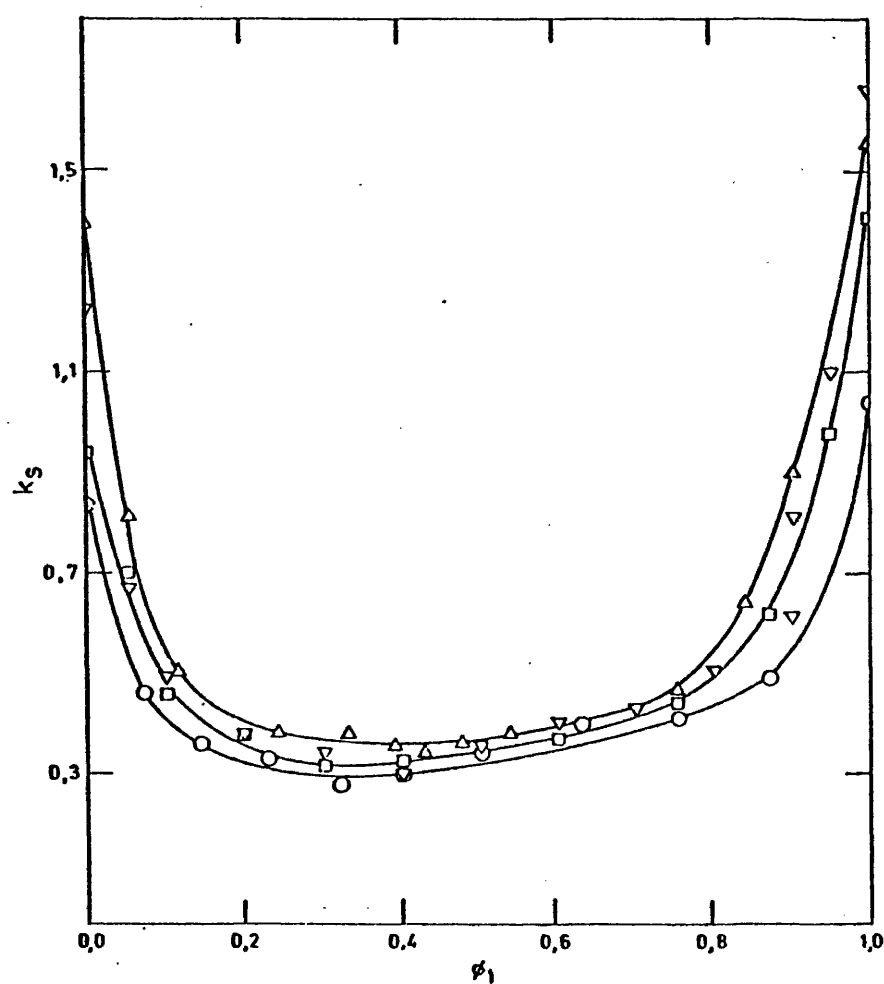


Figura III.18.- Constante de Schulz-Blaschke para las muestras de PMMA: A, ( $\circ$ ), C, ( $\Delta$ ), D, ( $\nabla$ ) y E, ( $\square$ ), en AcN + ClBu.

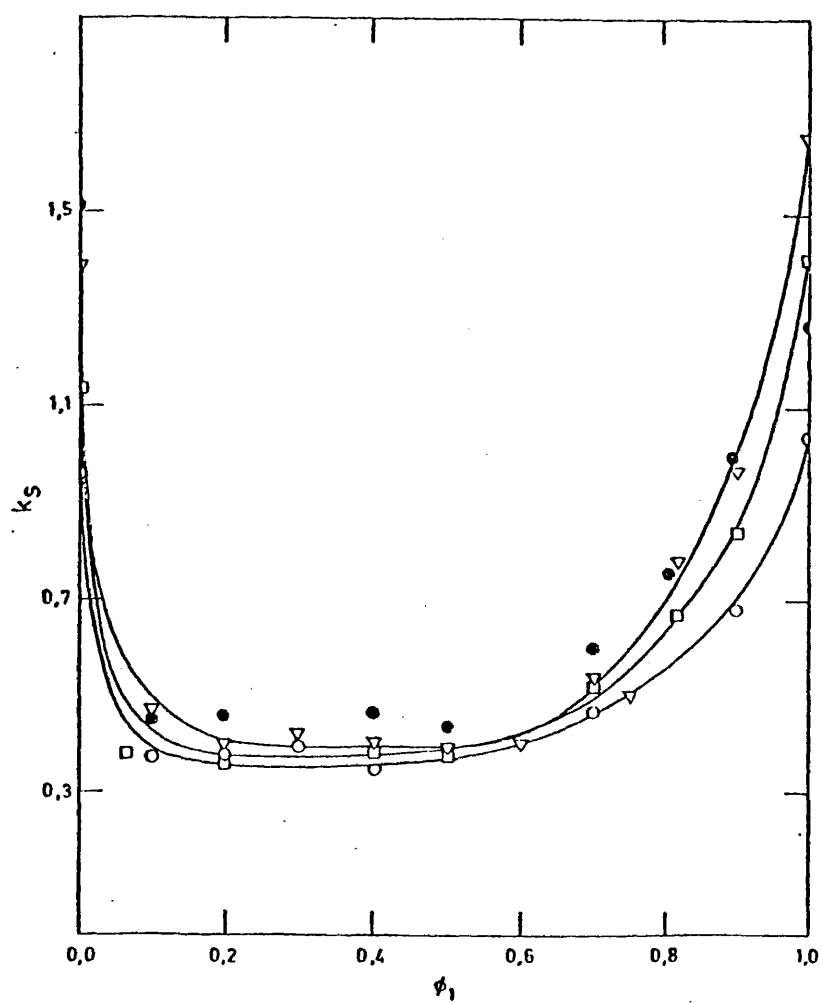


Figura III.19.- Constante de Schulz-Blaschke de las muestras A, ( $\circ$ ), B, ( $\bullet$ ), D, ( $\nabla$ ), y E, ( $\square$ ), en AcN + AcAm.



composiciones de mezcla proximas a ellos,  $K_S$  presenta un máximo para pesos moleculares intermedios. Esta situación queda reflejada en la figura III.20 donde se ha representado  $K_S$  frente al peso molecular de las muestras de PMMA para varias composiciones de la mezcla AcN + ClBu.

Por lo tanto  $K_S$  es otra indicación de que las mezclas cosolventes AcN + ClBu y AcN + AcAm se comportan como buenos disolventes del PMMA.

### III.3.3.- Viscosidad intrínseca y constante de Schulz-Blaschke del PMMA en AcN y en ClBu en función de la temperatura.

Se han determinado las viscosidades intrínsecas y constantes de Schulz-Blaschke de la muestra PMMA, D, en función de la temperatura en el intervalo 25-45°C en los disolventes puros AcN y ClBu, los resultados obtenidos se muestran en la figura III.21 a y b y en la Tabla III.16.

En ambos disolventes al aumentar la temperatura aumenta  $[\eta]$ , esta situación es la que se espera en malos disolventes, poseyendo temperaturas consolutas superiores (U.C.S.T.)<sup>38,39</sup>. - Mientras que  $K_S$  disminuye por efecto de la temperatura. Es posible provocar un aumento de la solvatación de una macromolécula en un mal disolvente a través de dos caminos; uno el aumento de la temperatura, y otro isoterma, la adición de cosolvente como mostramos en el apartado anterior. La comparación de ambos efectos y su interpretación se dan en el Capítulo IV.

### III.3.4.- Viscosidad intrínseca y constante de Schulz-Blaschke del PMMA en la mezcla co-nosolvente AcAm + ClBu.

En esta mezcla a pesar de ser co-nosolvente, lo que implica que las temperaturas de precipitación en las mezclas son superiores que en los disolventes puros<sup>40</sup>, se ha podido determinar la viscosidad intrínseca a 25°C, pues como se muestra en la citada referencia, para pesos moleculares semejantes a los utili-

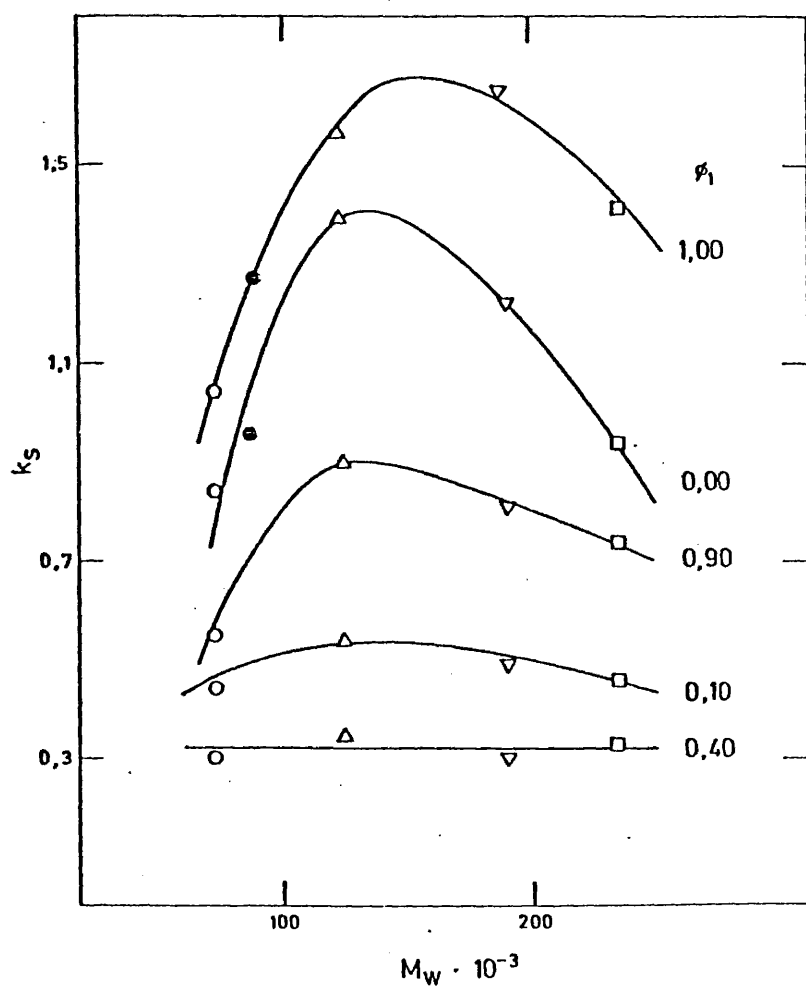


Figura III.20.- Variación de la constante de Schulz-Blaschke en función del peso molecular para algunas composiciones de mezcla AcN + ClBu.

zados aquí las temperaturas de precipitación son inferiores a 25°C en el rango de concentraciones en que nos movemos, que ha sido siempre inferior al 1%.

TABLA III.16.-  $[\eta]$  y  $K_S$  en función de la temperatura para la muestra D de PMMA en AcN y ClBu.

| T/°C | $[\eta]10^{-2}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ |       | $K_S$ |      |
|------|--|-------|-------|------|
|      | AcN                                      | ClBu  | AcN   | ClBu |
| 25   | 0,178                                    | 0,211 | 1,66  | 1,22 |
| 27   | -  | 0,219 | -     | 1,06 |
| 30   | 0,194                                    | 0,229 | 1,37  | 0,98 |
| 35   | 0,208                                    | 0,252 | 1,23  | 0,85 |
| 40   | 0,225                                    | 0,271 | 1,08  | 0,78 |
| 45   | 0,243                                    | 0,293 | 0,98  | 0,63 |

En la Tabla III.17 y en la figura III.22 se muestran las viscosidades intrínsecas y constantes de Schulz -Blaschke determinadas para la muestra B en función de la fracción en volumen de AcAm,  $\phi_1$ , en la mezcla. En esta mezcla co-nosolvente apreciamos un ligerísimo aumento de  $[\eta]$  con la composición, lo que nos indica que a esta temperatura el poder solvatante de la mezcla es prácticamente igual al de los disolventes puros.

En la Tabla III.18 se dan, para las muestras A, B, D y E, los valores de  $[\eta]$  en AcAm, ClBu y en la mezcla  $\phi_1 = 0,5$ , así como los incrementos de  $[\eta]$  en %, respecto al valor medio esperado en los disolventes puros, que comparados con los encontrados en las mezclas cosolventes (ver Tabla III.11) son insignificantes.

De la misma forma  $K_S$  disminuye por efecto de la mezcla, pero sus valores siguen siendo muy altos respecto a los típicos de buenos disolventes (0,3-0,4).

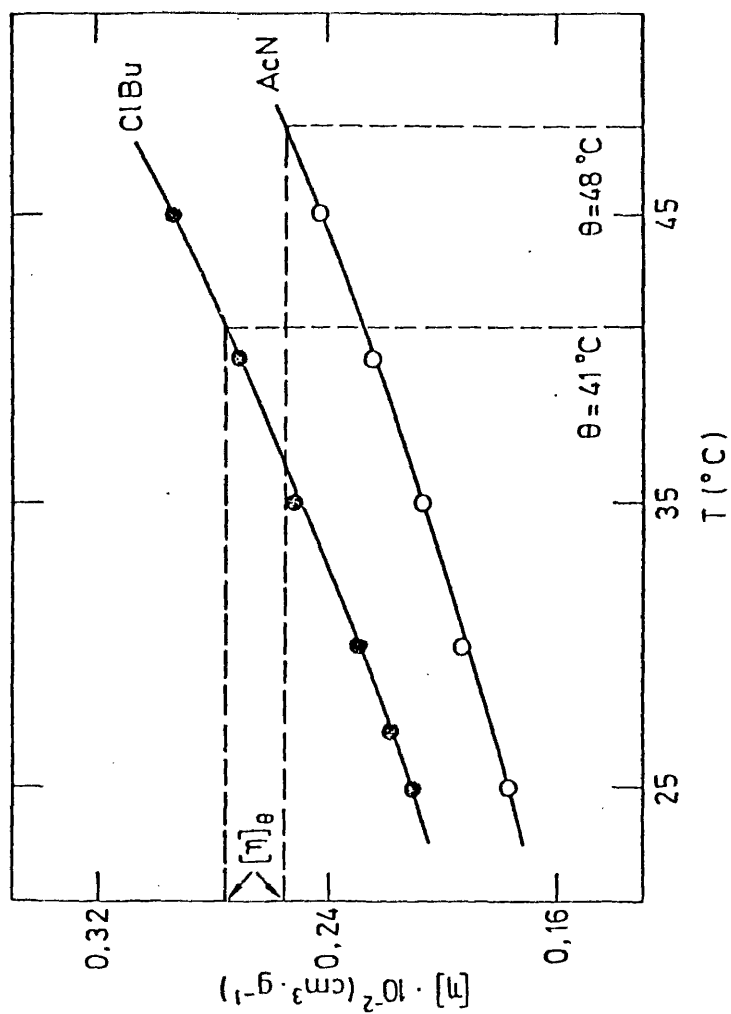


Figura III.21.a.- Viscosidad intrínseca de la muestra D de PMMA en AcN y ClBu en función de la temperatura. El significado de las líneas de trazos se discutirá en el apartado IV.3.

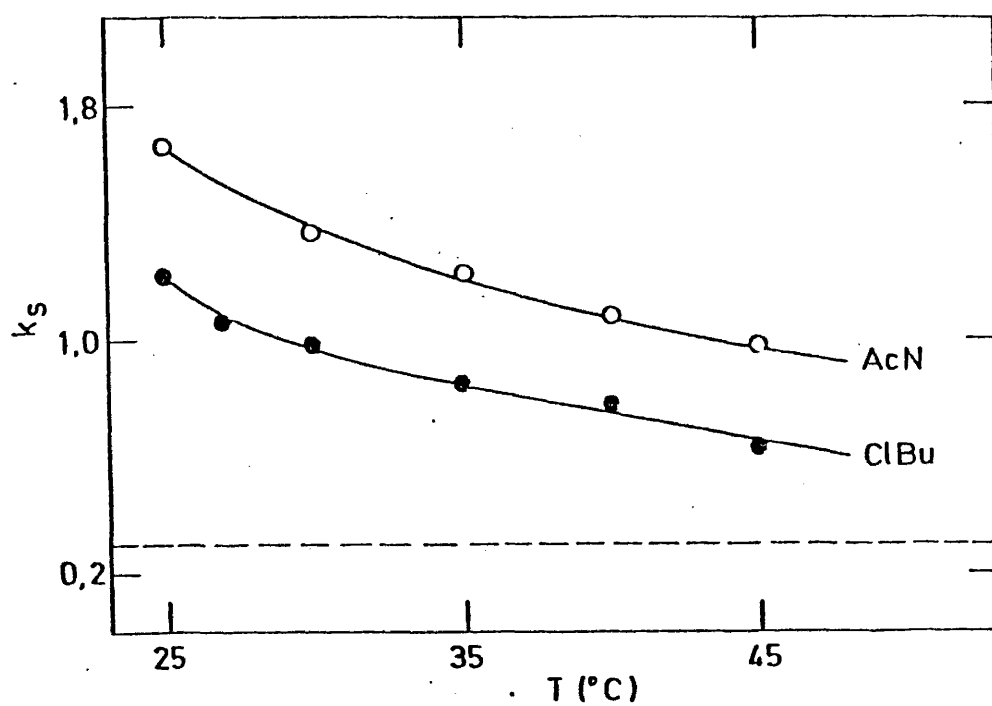


Figura III.21.b.- Constante de Schulz-Blaschke en función de la temperatura para la muestra D de PMMA en AcN y ClBu. Línea a trazos,  $K_S = 0,3$  (buenos disolventes).

TABLA III.17.-  $[\eta]$  y  $K_S$  de la muestra de PMMA, B, en la mezcla co-nosolvente AcAm(1) + ClBu(2).

| $\phi_1$ | $[\eta] 10^{-2}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $K_S$ |
|----------|--|-------|
| 0        | 0,167                                      | 0,93  |
| 0,2      | 0,169                                      | 0,70  |
| 0,5      | 0,169                                      | 0,64  |
| 0,8      | 0,160                                      | 0,77  |
| 1,0      | 0,151                                      | 1,15  |

TABLA III.18.-  $[\eta]$  y  $K_S$  de las muestras de PMMA, A, B, C, D y E en AcAm, ClBu y en la mezcla AcAm(1) + ClBu(2) a  $\phi_1 = 0,5$ , y  $\Delta[\eta]$  en la mezcla AcAm(1) + ClBu(2) a  $\phi_1 = 0,5$ .

| Muestra | $[\eta] 10^{-2}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ |       |                | $\Delta[\eta] \%$ |
|---------|--|-------|----------------|-------------------|
|         | AcAm                                       | ClBu  | $\phi_1 = 0,5$ |                   |
| A       | 0,139                                      | 0,151 | 0,153          | 5                 |
| B       | 0,151                                      | 0,165 | 0,169          | 6                 |
| C       | 0,170                                      | 0,176 | -              | -                 |
| D       | 0,188                                      | 0,211 | 0,213          | 7                 |
| E       | 0,207                                      | 0,234 | 0,237          | 8                 |

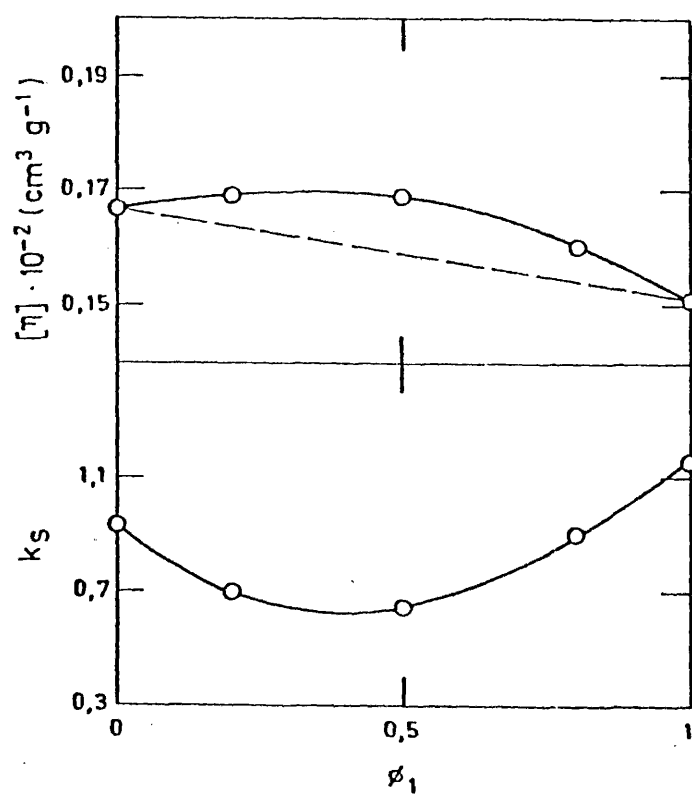


Figura III.22.- Viscosidad intrínseca y constante de Schulz-Blaschke de la muestra E de PMMA en la mezcla co-solvente AcAm (1) + ClBu (2) .

#### III.4.- Adsorción preferencial y solvatación total en el sistema cosolvente PMMA + AcN + AcAm.

Se han realizado las medidas de difusión de luz sobre la muestra F en la mezcla AcN(1) + AcAm(2), a 25°C, en función de  $\phi_1$ . Para obtener la constante óptica para cada  $\phi_1$  (ver apartados II.2.3 y II.2.4) es necesario determinar  $dn/dc$  en todas las composiciones de la mezcla binaria. En la tabla III.19 se dan los valores obtenidos de  $dn/dc$  que presentan una suave curvatura en función de la fracción en volumen de AcN.

Las medidas de difusión de luz se muestran en la figura III.23, donde se ha representado  $Kc/\Delta R_{90^\circ}$  frente a la concentración de polímero,  $c$ , según la Ec. (II.12). Del ajuste lineal de estas rectas hemos obtenido el peso molecular y segundo coeficiente del virial aparentes,  $\bar{M}_w^*$  y  $A_2^*$ , que vienen afectados por el efecto de la adsorción preferencial. El verdadero valor del segundo coeficiente del virial,  $A_2$ , se ha obtenido a través de la expresión<sup>41</sup>

$$A_2 = A_2^* \frac{\bar{M}_w^*}{\bar{M}_w} \quad (\text{III.22})$$

donde  $\bar{M}_w$  es el peso molecular verdadero, medido en disolventes puros y por tanto no afectado por la adsorción preferencial, y  $A_2$  el valor que tendría el segundo coeficiente del virial si se hubiera dejado alcanzar el equilibrio osmótico antes de efectuar las medidas.

El peso molecular de la muestra estudiada, F, en acetato de etilo resultó ser 168.000 (ver Tabla III.9), los valores obtenidos en AcN y AcAm son, respectivamente, 172.000 y 164.000, tomaremos, pues, el valor medio de 168.000.

Los valores de  $\bar{M}_w^*$ ,  $A_2^*$  y  $A_2$  se dan en la Tabla III.19.

En la figura III.24 hemos representado  $A_2^*$  y  $A_2$  en función de  $\phi_1$ . Ambas curvas muestran un máximo a  $\phi_1 = 0,5$ , que coincide en localización con el máximo encontrado para la viscosidad



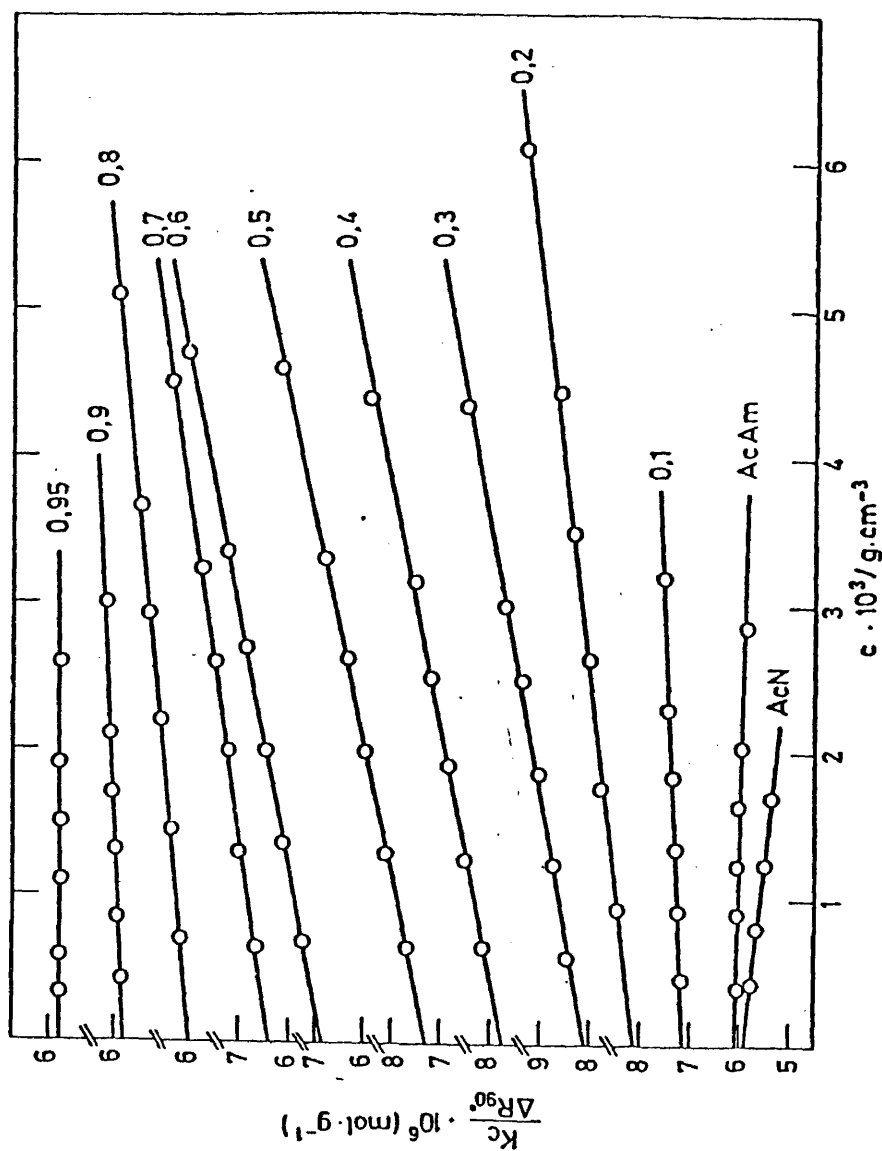


Figura III.23.- Relaciones Rayleigh a 90° en función de la concentración  $c$ , en el sistema cosolvente PMMA + AcN + AcAm.

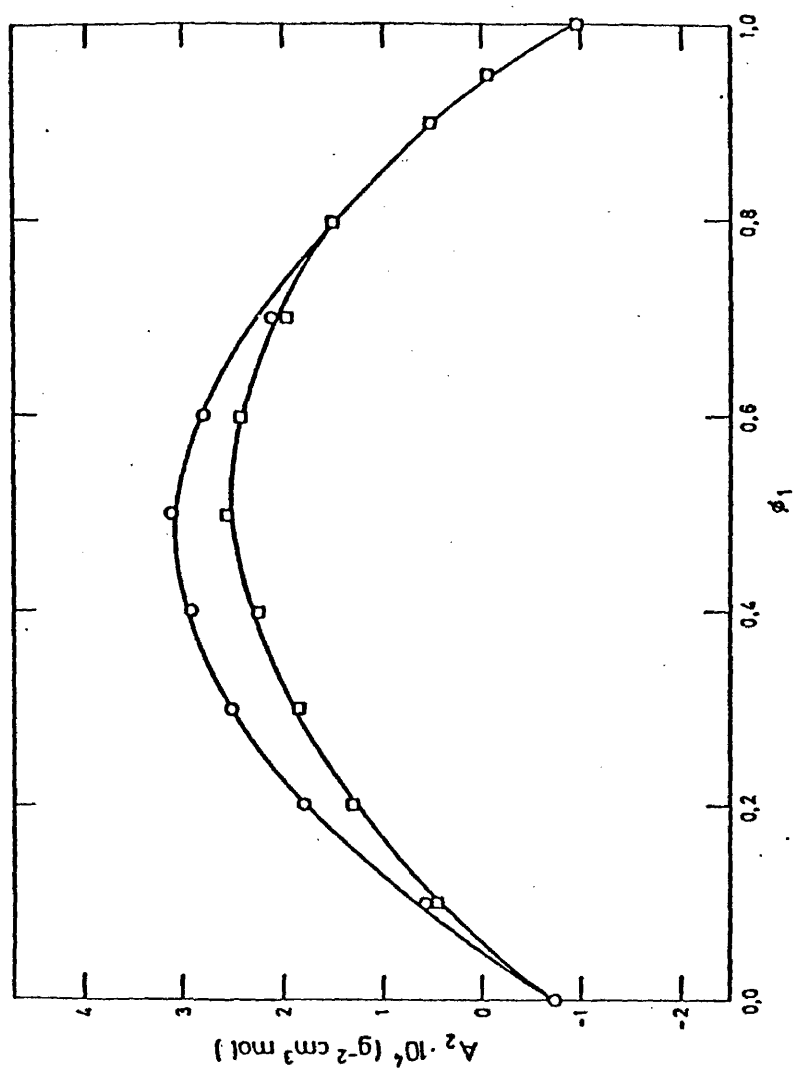


Figura III.24.- Segundo coeficiente del virial aparente,  $A_2^*$ , (o), y corregido,  $A_2$ , (sq), para el sistema cosolvente PMMA + AcN + AcAm en función de  $\phi_1$  en la mezcla binaria.

intrínseca (ver figura III.17). Comprobamos como AcN y AcAm son malos disolventes del PMMA, estando el PMMA a 25°C por debajo de sus condiciones theta, ya que los valores de  $A_2$  son negativos. - Podemos comparar el valor de  $A_2$  obtenido en este trabajo para la muestra estudiada en AcN, de  $-0,97 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-2} \text{ mol}$  con el obtenido<sup>31</sup> para una muestra de peso molecular semejante (237.000) de  $-1,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-2} \text{ mol}$ , la concordancia entre ambos resultados es buena.

Cuando estos líquidos se mezclan, la calidad disolvente aumenta fuertemente, y las mezclas se convierten en buenos disolventes del polímero. Así, en acetato de etilo, que es un buen disolvente del PMMA (θ para el PMMA atáctico en acetato de etilo inferior a -98°C)<sup>36</sup>, se ha obtenido, a 25°C, para esta muestra:  $A_2 = 2,19 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-2} \text{ mol}$ , y en esta mezcla cosolvente se alcanzan valores algo superiores a éste para  $\phi_1 = 0,5$  y composiciones próximas.

A partir de los valores de  $A_2$  hemos calculado la solvatación total, Y, según:

$$Y = \frac{v_1 A_2}{\bar{v}_3 F(x)} \quad (\text{III.23})$$

donde  $\bar{v}_3$  es el volumen específico parcial del polímero ( $\bar{v}_3 = 0,81 \text{ g cm}^{-3}$  para PMMA)<sup>36</sup>,  $v_1$  el volumen molar del acetonitrilo, y  $F(x)$  es una función del volumen excluido, que como es usual, se ha tomado igual a la unidad.<sup>42,43</sup>

En la Tabla III.19 se recogen los valores de Y. La aparición en nuestros sistemas de máximos en  $A_2$ , y por lo tanto en Y, es consecuencia del carácter cosolvente de los mismos, al igual que nos había ocurrido antes con  $[\eta]$ . Cabe notar que  $\Delta[\eta]$  y  $\Delta Y$  pueden relacionarse entre sí<sup>37</sup>, siendo  $[\eta]$  una medida indirecta de la solvatación total.

El equilibrio termodinámico entre un ovillo macromolecular en un medio en una mezcla binaria de disolventes queda descrito por la solvatación total y la adsorción preferencial, esta última expresa la diferencia de composiciones de la mezcla binaria dentro y fuera del ovillo, y viene representada por el parámetro  $\lambda$ :

TABLA III.19.-  $dn/dc$ , peso molecular aparente ( $M_w^*$ ), segundo coeficiente del virial aparente ( $A_2^*$ ) y corregido ( $A_2$ ), solvatación total ( $Y$ ) y adsorción preferencial ( $\lambda$ ) para PMMA en AcN(1) + AcAm(2).

| $\phi_1$ | $dn/dc$<br>$cm^3 g^{-1}$ | $M_w^*$ | $A_2^* \cdot 10^4$<br>$g^{-2} cm^3 mol$ | $A_2 \cdot 10^4$<br>$g^{-2} cm^3 mol$ | $Y$     | $\lambda$<br>$cm^3 g^{-1}$ |
|----------|--------------------------|---------|---|---------------------------------------|---------|----------------------------|
| 0        | 0,0948                   | 164     | -0,76                                   | -0,76                                 | -0,0061 | 0                          |
| 0,1      | 0,1023                   | 140     | 0,57                                    | 0,48                                  | 0,0038  | 0,150                      |
| 0,2      | 0,1078                   | 124     | 1,81                                    | 1,33                                  | 0,0107  | 0,260                      |
| 0,3      | 0,1145                   | 124     | 2,52                                    | 1,85                                  | 0,0149  | 0,276                      |
| 0,4      | 0,1180                   | 129     | 2,91                                    | 2,24                                  | 0,0180  | 0,245                      |
| 0,5      | 0,1223                   | 138     | 3,13                                    | 2,58                                  | 0,0208  | 0,191                      |
| 0,6      | 0,1263                   | 146     | 2,79                                    | 2,43                                  | 0,0196  | 0,143                      |
| 0,7      | 0,1277                   | 155     | 2,13                                    | 1,97                                  | 0,0159  | 0,083                      |
| 0,8      | 0,1301                   | 167     | 1,52                                    | 1,51                                  | 0,0122  | 0,005                      |
| 0,9      | 0,1318                   | 171     | 0,52                                    | 0,53                                  | 0,0043  | -0,020                     |
| 0,95     | 0,1330                   | 172     | -0,06                                   | -0,06                                 | -0,0005 | -0,026                     |
| 1        | 0,1340                   | 172     | -0,97                                   | -0,97                                 | -0,0078 | 0                          |

$$\lambda = \left[ \left( \frac{\bar{M}_w^*}{\bar{M}_w} \right)^{1/2} - 1 \right] \left( \frac{dn}{dc} \right) / \left( \frac{dn}{d\phi_1} \right) \quad (\text{III.24})$$

En la Tabla III.19 se dan los valores de  $\lambda$ , para las diferentes composiciones de mezcla, calculadas con la expresión anterior, usando los datos de  $\bar{M}_w^*$  y  $dn/dc$  dados en la misma Tabla y tomando para  $dn/d\phi_1$  los valores calculados a través de la ecuación III.23.

Como el subíndice 1 se refiere a AcN,  $\lambda$  expresa el exceso de AcN dentro del ovillo (en  $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$  de polímero). En las figuras III.25.a. y 25.b se muestran las representaciones de  $\bar{M}_w^*$  y  $\lambda$  en función de  $\phi_1$ .

Es necesario hacer notar que en el intervalo  $\phi_1 = 0,8$  a  $\phi_1 = 1$  hemos encontrado una adsorción preferencial del AcAm, o lo que es equivalente desorción del AcN, insignificante, apareciendo a  $\phi_1 = 0,8$  inversión en la adsorción preferencial. A este resultado se ha llegado empleando como peso molecular verdadero, según se dijo anteriormente, el promedio entre los valores en AcN, AcAm y acetato de etilo. Una modificación del peso molecular, dentro del error experimental con que viene afectado, podría llevarnos a la conclusión de que en el intervalo  $\phi_1 = 0,8$  a  $\phi_1 = 1,0$  no se adsorbe preferencialmente ninguno de los dos disolventes. Por consiguiente, podemos afirmar que en las zonas en que  $\phi_1 < 0,8$  se adsorbe preferencialmente el AcN, modificando el peso molecular respecto al verdadero hasta un 26%, y que en las zonas próximas a AcN puro la adsorción preferencial del AcAm es nula o insignificante, cuestionándose la existencia, a  $\phi_1 = 0,8$ , de inversión en la adsorción preferencial.

A través del coeficiente de adsorción preferencial,  $\lambda$ , se puede calcular el número de moléculas de componente 1 adsorbidas en exceso respecto al medio exterior,  $\gamma_1$ , por unidad monomérica de masa  $M_0^{44}$ , y consecuentemente el número,  $\gamma_2$ , de moléculas de componente 2 que han sido desplazadas

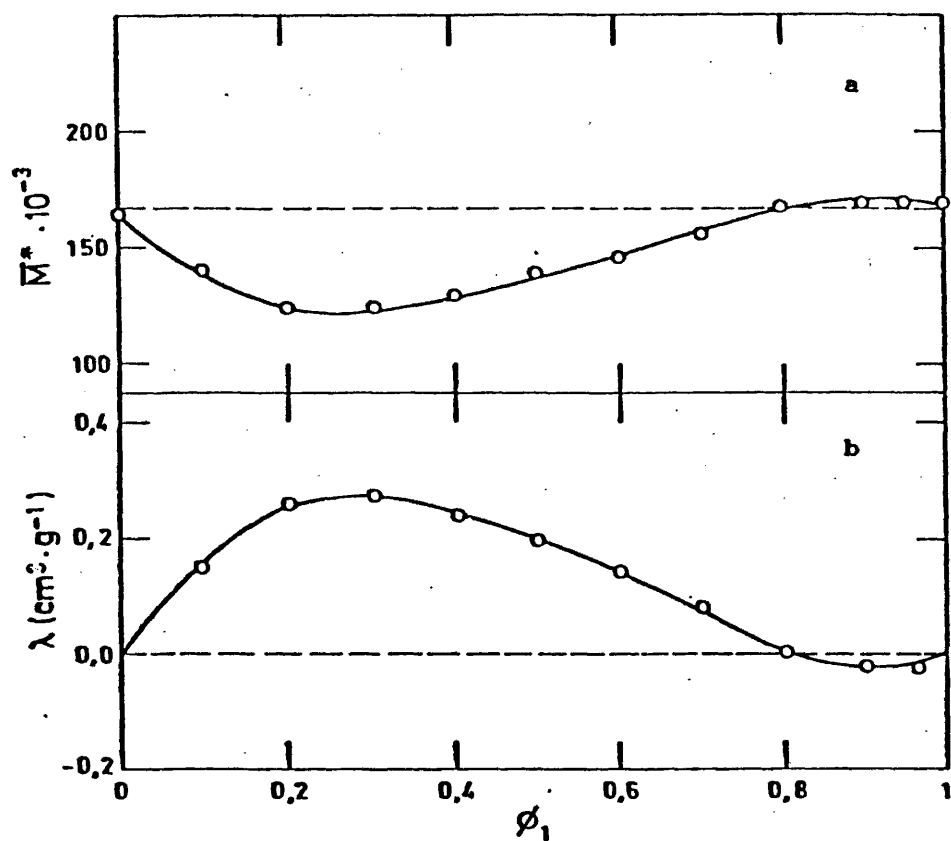


Figura III.25.a.- Peso molecular aparente del PMMA (muestra F) obtenido a partir de sus disoluciones en AcN + AcAm  
 b.- Coeficiente de adsorción preferencial del sistema PMMA (muestra F) + AcN + AcAm a 25°C.

$$\gamma_1 = \lambda \frac{M_0}{V_1} \quad (\text{III.25})$$

y suponiendo que en el proceso de adsorción preferencial no ocurren cambios de volumen

$$\gamma_1 V_1 = \gamma_2 V_2 \quad (\text{III.26})$$

siendo  $V_1$  y  $V_2$  los volúmenes molares de los componentes de la mezcla binaria.

Los resultados de estas magnitudes  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  para el sistema PMMA + AcN (1) + AcAm(2) se dan en la Tabla III.20, donde el signo negativo significa desorción del componente. Como se deduce a partir de estos valores como máximo se adsorben preferencialmente 5 moléculas de disolvente por cada 10 unidades monoméricas.

Así mismo, se ha calculado la fracción molar de AcN en la mezcla de disolventes en la vecindad de la cadena,  $x'_1$ , a través de la expresión <sup>45</sup> (III.27) que lleva implícita la idea de que la adsorción preferencial se produce en la primera capa de solvatación de la macromolécula

$$x'_1 = \frac{z x_1 + \gamma_1}{z + \gamma_1 + \gamma_2} \quad (\text{III.27})$$

donde  $z$  es el índice de coordinación polímero-disolvente, que se ha tomado 3,5 <sup>46</sup>. Los valores de  $x_1$  y  $x'_1$  se dan en la Tabla III.20. Vemos, pues, como en las zonas próximas a AcAm puro, la diferencia de composición entre el medio exterior y la primera capa de solvatación de la cadena llega a ser del orden del 25%.

TABLA III.20.- Número de moléculas de componente  $i$  adsorbidas en exceso por unidad monomérica respecto al medio exterior,  $\gamma_1$ , en función de  $\phi_1$ , y fracción molar del componente 1 en la primera capa de solvatación del ovillo,  $x'_1$ , en función de la fracción molar global de la mezcla,  $x_1$ , para PMMA + AcN(1) + AcAm(2).

| $\phi_1$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $x_1$ | $x'_1$ |
|----------|------------|------------|-------|--------|
| 0,1      | 0,285      | -0,101     | 0,239 | 0,304  |
| 0,2      | 0,492      | -0,174     | 0,414 | 0,508  |
| 0,3      | 0,522      | -0,185     | 0,548 | 0,643  |
| 0,4      | 0,463      | -0,164     | 0,653 | 0,724  |
| 0,5      | 0,362      | -0,128     | 0,739 | 0,789  |
| 0,6      | 0,272      | -0,096     | 0,809 | 0,844  |
| 0,7      | 0,157      | -0,056     | 0,868 | 0,888  |
| 0,8      | 0,0095     | -0,003     | 0,919 | 0,920  |
| 0,9      | -0,0038    | 0,013      | 0,962 | 0,958  |
| 0,95     | -0,0492    | 0,017      | 0,982 | 0,977  |



## III.5.- Bibliografía

- 1.- I. Fernández de Piérola, A. Horta; *J. Chim. Phys. Chim. Biol.* 77, 271, (1980).
- 2.- L. Grunberg, A.H. Nissan; *Nature (London)* 164, 799, (1949).
- 3.- J. D. Dymond, J. Robertson, J. Isdale; *Int. J. Thermophysics* 2, 223, (1981); *ibid* 2, 133, (1981).
- 4.- R. R. Yadava, S. S. Yadava; *Indian J. Chemistry* 20A, 221, (1981)
- 5.- J. D. Dymond, K. J. Young, J. D. Isdale; *Int. J. Thermophysics* 1, 345, (1980).
- 6.- S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring; "The Theory of Rate Processes". Mc Graw Hill, New York. (1941)
- 7.- P.K. Katti, M. M. Chaudhri; *J. Chem. Engn. Data* 9, 442, (1964).
- 8.- D. J. Coumou, E. L. Mackor, J. Hijmans; *Trans. Faraday Soc* 60, 1726, (1964).
- 9.- M. Kerker; "The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiations". Academic Press, New York. (1969).
- 10.- N. Šegudović, G. Deželić; *Croatica Chem. Acta* 45, 385, (1973).
- 11.- R. Landau, A. Wurflinger; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 895, (1980).
- 12.- P. J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.* 49, 7, (1965).
- 13.- D. Patterson; *Macromolecules* 2, 672, (1970).
- 14.- A. Bondi; "Molecular Crystals, Liquids and Glasses". Wiley. London. (1968).
- 15.- J. Timmermans; "Physico Chemical Constants of Organic Compounds" Elsevier, Amsterdam. (1965).
- 16.- F. Mato, J. L. Cabezas, J. Coca; *An. Quím.* 69, 123- (1973).
- 17.- T. F. Anderson, D. S. Abrams, E. A. Grens; *AIChE J.* 24, 20, (1978)
- 18.- M. Michell, L. Lippert; en "Organic Liquids: Structure, Dynamics and Chemical Properties", Editado por A. D. Buckingham, E. Lippert y S. Bratos. John Wiley and Sons. New York. (1978).

- 19.- V. T. Lam, P. Picker, D. Patterson, P. Tancrede; *J.C.S. Faraday Trans. II* 70, 1465, (1965).
- 20.- D. Patterson, M. Barbe; *J. Phys. Chem.* 80, 2435, (1976).
- 21.- M. Barbe, D. Patterson; *J. Phys. Chem.* 82, 40, (1978).
- 22.- M. Barbe, D. Patterson; *J. Solution Chem.* 9, 753, (1980).
- 23.- G. Deželić; *J. Chem. Phys.* 45, 125, (1966).
- 24.- P. J. Flory; *J. C. S. Disc. Faraday Soc.* 67, 14, (1979).
- 25.- E. W. Fischer, G. R. Strobl, M. Dettenmaier, M. Stamm, N. Steidl; *J. C. S. Disc. Faraday Soc.* 67, 27, (1979).
- 26.- N. M. D. Brown, J. F. Maguire, F. J. Swinton; *J. C. S. Disc. Faraday Soc.* 66, 244, (1978).
- 27.- D. R. Bauer, J. I. Brauman, R. Pecora; *Ann. Rev. Phys. Chem.* 27, 443, (1976).
- 28.- P. Tancrede, P. Bothorel, P. St. Romain, D. Patterson; *J. C. S. Faraday Trans. II* 73, 15, (1977).
- 29.- R. C. Reid, T. K. Sherwood; "The Properties of Gases and Liquids". McGraw Hill. New York. (1966).
- 30.- P. Škubla; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 46, 303, (1981).
- 31.- A. Horta, I. Fernández-Piñero; *Macromolecules* 14, 1519, (1981)
- 32.- P. C. Deb, S. R. Palit; *Makromol. Chem.* 128, 123, (1969);  
P. C. Deb, J. Prasad, S. R. Chatterjee; *Makromol. Chem.* 178, 1455, (1977).
- 33.- M. Maillols, L. Bardet, S. Gromb; *Eur. Polym. J.* 14, 1015, (1978).
- 34.- L. Gargallo, D. Radic, I. Katime; *Eur. Polym. J.* 16, 383, (1980).
- 35.- A. Živný, J. Pouchlý, K. Šolc; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 32, 2753, (1967).
- 36.- J. Brandrup, E. H. Immergut; "Polymer Handbook". 2nd. Ed. Wiley-Interscience. New York. (1975).

- 37.- A. Dondos, D. Patterson; *J. Polym. Sci.* A2, 209, (1969).
- 38.- P. J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press. Ithaca. New York . (1953).
- 39.- A. Tager; "Physical Chemistry of Polymers". Mir Pub. Moscow (1978).
- 40.- I. Fernández-Piérrola, A. Horta; *Polymer Bull.* 3, 273, (1980).
- 41.- K. Okita, A. Teramoto, K. Kiawahara, F. Fujita; *J. Phys. Chem.* 72, 268, (1968).
- 42.- J. M. G. Cowie, J. T. McCrindle; *Eur. Polymer J.* 8, 1185, (1972).
- 43.- J. M. G. Cowie, I. J. McEven; *Macromolecules* 7, 291, (1974).
- 44.- C. Stracielle, H. Benoit; *J. Chim. Phys.* 58, 675, (1961).
- 45.- A. Dondos, H. Benoit; en "Order in Polymer Solutions". K. Solc, Ed. Gordon & Beach. London. (1976).
- 46.- R. Noel, D. Patterson, T. Somcynsky; *J. Polym. Sci.* 42, 561, (1960).

## CAPITULO IV

## CORRELACION DE RESULTADOS Y DISCUSION

## IV.1.- Dimensiones sin perturbar del PMMA en las mezclas cosolventes AcN + ClBu y AcN + AcAm.

Es usual ajustar los datos de viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , en función del peso molecular,  $M$ , a la ecuación empírica de Mark - Houwink (M-H)

$$[\eta] = K M^a \quad (\text{IV.1})$$

donde  $K$  y  $a$  son constantes características del sistema polímero-disolvente-temperatura. La constante  $a$ , es una medida de la bondad del disolvente, para polímeros lineales flexibles en buenos disolventes se alcanzan valores de  $a$  altos, del orden de 0,7-0,8, a medida que la calidad del disolvente empeora dichos valores disminuyen, cuando  $a = 0,5$  la cadena obedece a una estadística gaussiana; en disolventes únicos a esta situación le corresponde un valor nulo del segundo coeficiente del virial, se dice entonces que el sistema se encuentra en condiciones theta<sup>1</sup>. La constante  $K$  varía de forma inversa, es decir, cuanto mejor es el disolvente se encuentran valores más bajos de  $K$ <sup>1,2</sup>, en condiciones theta:  $K = K_\theta$  representa las dimensiones sin perturbar de la cadena, en que los efectos de volumen excluido son nulos y sólo se presentan interacciones de corto alcance, siendo  $K_\theta = \phi ( \langle r^2 \rangle_\theta / M )^{1/2}$ .<sup>1</sup>

donde  $\phi$  es la constante de viscosidad de Flory,  $\langle r^2 \rangle$  la distancia extremo a extremo cuadrática media sin perturbar.

Hemos calculado las constantes de M-H para diversas composiciones de mezcla en las cosolventes AcN(1) + ClBu(2) y AcN(1) + AcAm(2) a partir de los resultados de viscosidad intrínseca dados en las figuras III.16 y III.17; en los casos en que no se disponía directamente de un valor experimental de  $[\eta]$  para una composición dada, se ha determinado por interpolación en la curva  $[\eta] = f(\phi_1)$ . Las representaciones de M-H como  $\log[\eta]$  frente a  $\log \bar{M}_w$  se muestran en las figuras IV.1 y IV.2 para algunas de las composiciones de las mezclas AcN + ClBu y AcN + AcAm, respectivamente. Es conveniente destacar la buena linealidad que presentan estos ajustes empíricos. Así mismo, se han determinado estas constantes para el PMMA en benceno a partir de los datos de la Tabla III.15. En la Tabla IV.1 damos los resultados obtenidos de  $K$  y  $a$  en ambas cosolventes, representándose los valores de  $a$  en función de  $\phi_1$ , junto con el obtenido en benceno en la figura IV.3

En AcN, ClBu y AcAm  $a$  presenta valores muy bajos, inferiores a 0,5, lo que está de acuerdo con el hecho de que los tres son muy malos disolventes del PMMA, como se ha visto a través de los valores del segundo coeficiente del virial, obtenidos por difusión de luz,  $A_2 = -0,97 \cdot 10^{-4}$  y  $-0,76 \cdot 10^{-4} \text{ g}^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}$  para la muestra de  $\bar{M}_w = 168.000$  en AcN y AcAm, respectivamente, y  $-1,56 \cdot 10^{-4} \text{ g}^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}$  para  $\bar{M}_w = 237.000$  en ClBu<sup>3</sup>. Sin embargo, valores tan bajos de  $a$  no son comunes en la bibliografía, ello es debido a que por lo general se suele trabajar con muestras de pesos moleculares superiores a los utilizados en este trabajo que es imposible disolver en líquidos de tan mala calidad disolvente, como nos ocurre con una muestra de  $\bar{M}_w = 5,0 \cdot 10^5$ . Vemos, pues, como tanto por viscosidad como por difusión de luz, encontramos que el PMMA en los disolventes puros AcN, ClBu y AcAm a 25°C se encuentra por debajo de la temperatura theta. La mezcla cosolvente provoca un aumento drástico en  $a$  de tal forma que en la mayor parte de las composiciones el PMMA está por encima de condiciones theta, ( $a > 0,5$ ). En especial en la mezcla AcN + ClBu, en que a composiciones intermedias se alcanzan valores de  $a$  propios de muy buenos disolventes como puede ser el benceno. El máximo valor de  $a$  se ha encontrado para  $\phi_1 = 0,44$  en la mezcla AcN + ClBu y  $\phi_1 = 0,5$  en AcN + AcAm. Según este parámetro empírico éstas serían las mejores mezclas disolventes para el PMMA, lo que concuerda satisfactoriamente con el máxi-

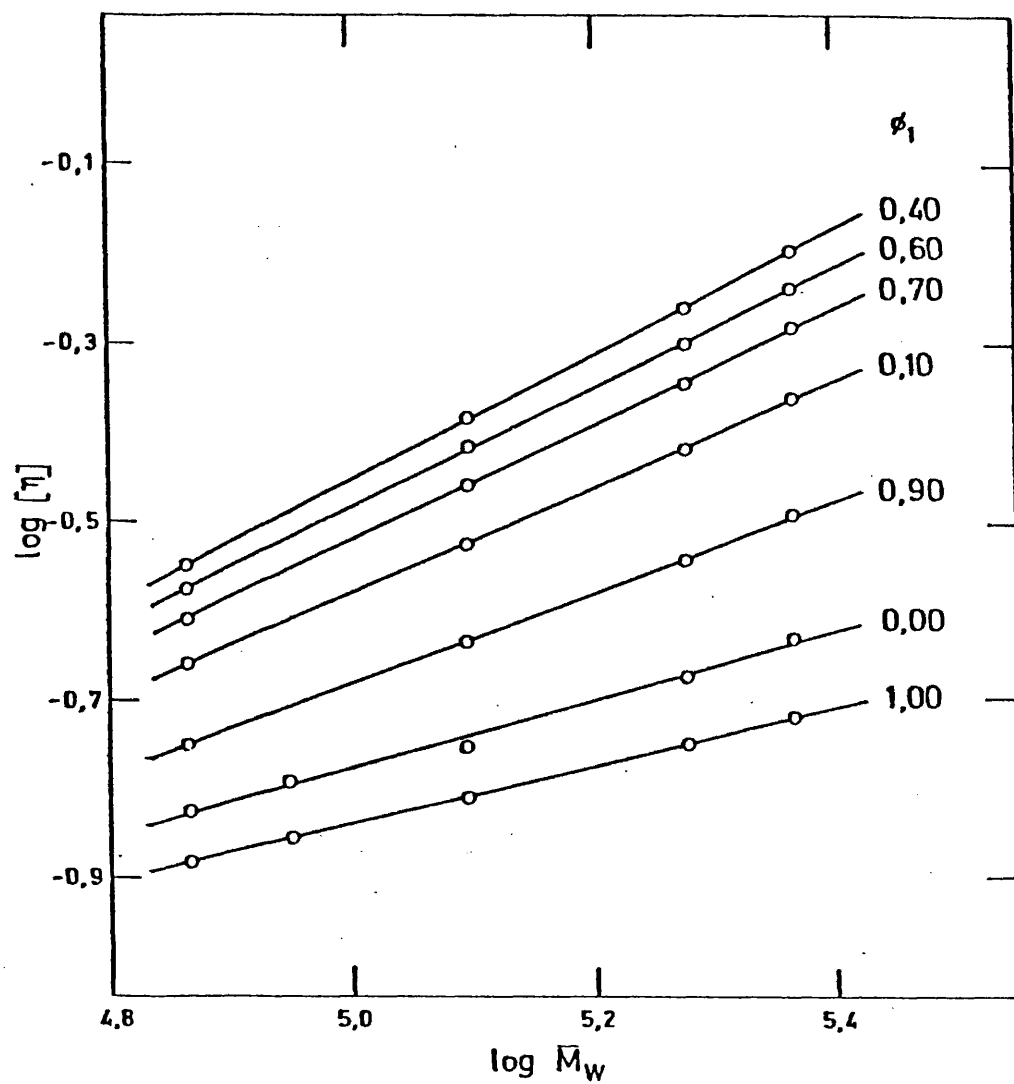


Figura IV.1.- Representaciones de Mark-Houwink para el sistema co-solvente PMMA (muestras A, C, D, y E) + AcN(1) + ClBu(2) a 25°C.

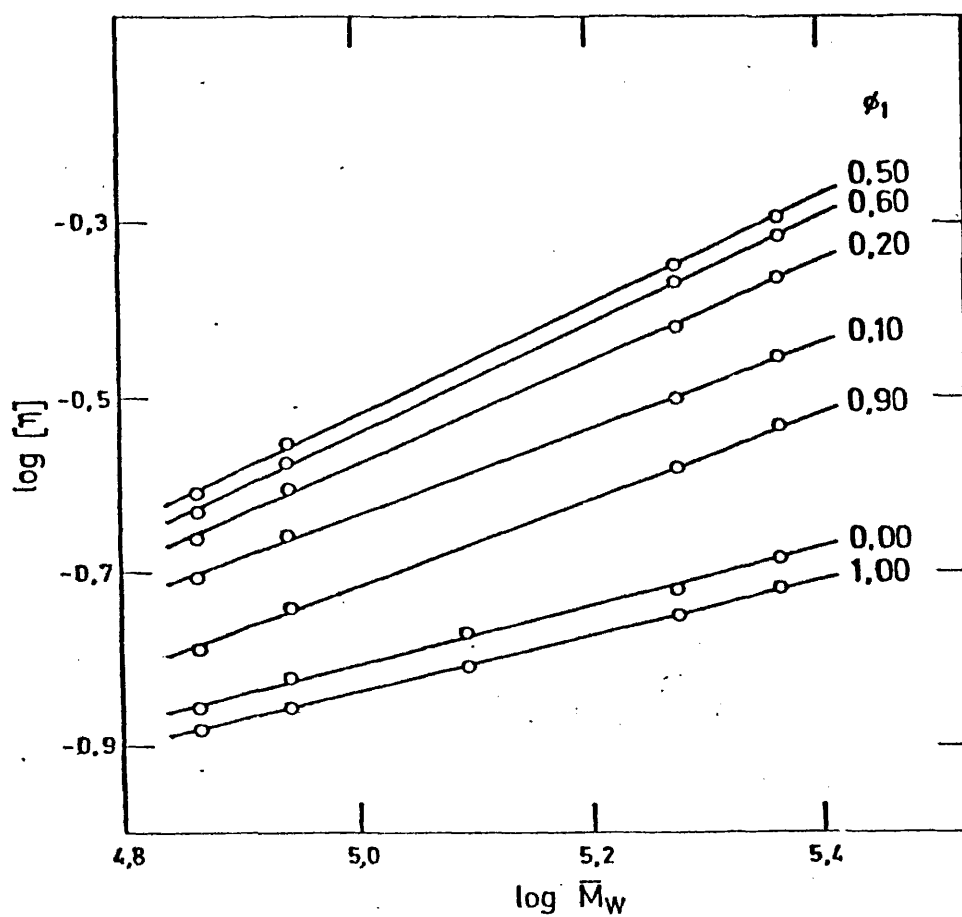


Figura IV.2.- Representaciones de Mark-Houwink para el sistema co  
solvente PMMA (muestras A, B, D, y E) + AcN(1) +  
AcAm(2) a 25°C.

mo valor del segundo coeficiente del virial encontrado en estas mezclas (AcN + ClBu:  $A_2$  máximo =  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$  a  $\phi_1 = 0,43^3$  y AcN + AcAm:  $A_2$  máximo =  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$  a  $\phi_1 = 0,5$ ; ver apartado III.4), a 25°C.

En cuanto al parámetro K, no se suele utilizar como indicador de la calidad disolvente, si bien es verdad que varía con ella. Así, encontramos una disminución de K a medida que aumenta la calidad disolvente, presentando una variación más brusca en zonas próximas a los disolventes puros.

TAHLA IV.1.- Constantes K y  $a$  de M-H del PMMA en AcN(1) + ClBu(2) y AcN(1) + AcAm(2) para algunas composiciones de la mezcla ,

| $\phi_1$ | AcN + AcAm                                     |      | AcN + ClBu                                     |      |
|----------|--|------|--|------|
|          | $K \cdot 10^2$<br>$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $a$  | $K \cdot 10^2$<br>$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $a$  |
| 0        | 36   | 0,33 | 21   | 0,38 |
| 0,05     | 13,7   | 0,43 | 6,4  | 0,51 |
| 0,1      | 7,7  | 0,50 | 2,9  | 0,59 |
| 0,2      | 3,6  | 0,57 | 1,7  | 0,66 |
| 0,3      | 2,9  | 0,60 | 1,3  | 0,68 |
| 0,4      | 2,4  | 0,62 | 1,1  | 0,70 |
| 0,5      | 2,2  | 0,63 | 1,1  | 0,70 |
| 0,6      | 2,1  | 0,63 | 1,3  | 0,68 |
| 0,7      | 2,9  | 0,59 | 1,6  | 0,66 |
| 0,8      | 3,6  | 0,56 | 2,5  | 0,60 |
| 0,9      | 5,8  | 0,50 | 5,5  | 0,52 |
| 0,95     | 12,1   | 0,43 | 9,7  | 0,45 |
| 1        | 34   | 0,33 | 34   | 0,33 |



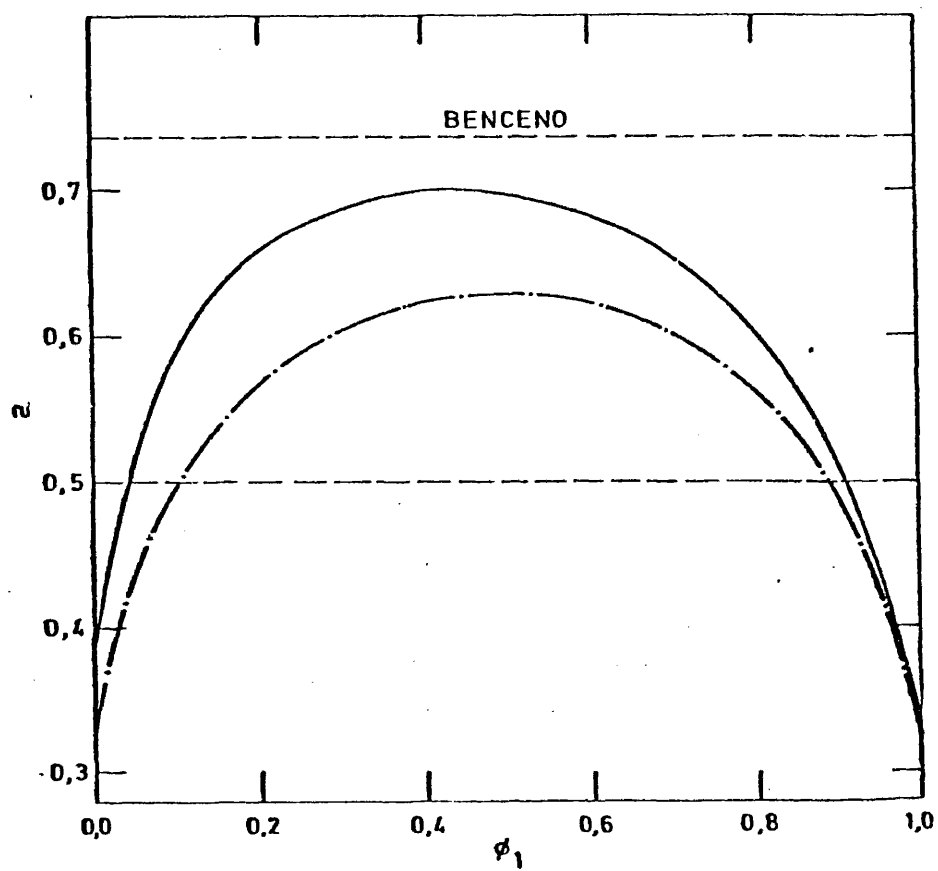


Figura IV.3.- Constante  $a$  de M-H para el PMMA en las mezclas co-solventes AcN(1) + ClBu(2), (—), y AcN(1) + AcAm (— · — · —) en función de  $\phi_1$ , y en benceno a 25°C.

Para obtener las dimensiones sin perturbar,  $K_\theta$ , cuando el sistema no se encuentra en condiciones theta, se utilizan métodos de extrapolación a peso molecular nulo, ya que el efecto de volumen excluido es despreciable para cadenas muy pequeñas. Existen numerosos métodos propuestos para tal fin, el más utilizado por su sencillez es el de Stockmayer-Fixman (S-F)<sup>4</sup> expresado por la ecuación

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K_\theta + C' \phi B \bar{M}_w^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

siendo  $\phi$  la constante de Flory ( $2,6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )<sup>5</sup>, B un parámetro de interacción polímero disolvente, relacionado con el segundo coeficiente del virial, y  $C'$  un factor numérico cuyo valor exacto es desconocido, pero que debe ser, según la teoría de perturbaciones, menor o igual que 0,51<sup>6</sup> (en la relación propuesta por S-F y comunmente utilizada  $C' = 0,51$ ).

Se han obtenido  $K_\theta$  y B a partir de los datos de  $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2}$  y  $\bar{M}_w^{1/2}$ . En las figuras IV.4 y IV.5 aparecen algunas de las representaciones gráficas correspondientes a diversas composiciones de las mezclas: AcN + ClBu y AcN + AcAm, respectivamente (se han utilizado los valores de  $[\eta]$  interpolados en las figuras III.16 y III.17 cuando ha sido necesario). Podemos observar que la linealidad de estas extrapolaciones es razonablemente buena.

Es sabido que los métodos de extrapolación de M-H y S-F no son compatibles en todo el rango de pesos moleculares<sup>7</sup>. Según Cowie<sup>8</sup>, S-F es lineal para pesos moleculares comprendidos entre  $4 \cdot 10^4$  y  $10^6$ . Según Dondos<sup>9</sup> M-H no es aplicable para pesos moleculares muy bajos, concretamente para el PMMA en cloroformo observa desviaciones de la linealidad cuando los pesos moleculares son inferiores a  $10^5$ . En nuestro caso parece que ambos métodos de extrapolación son simultáneamente adecuados, esto se debe a que trabajamos con pesos moleculares intermedios entre  $8 \cdot 10^4$  y  $3 \cdot 10^5$ .

A pesar de que las muestras de PMMA utilizadas son esen-

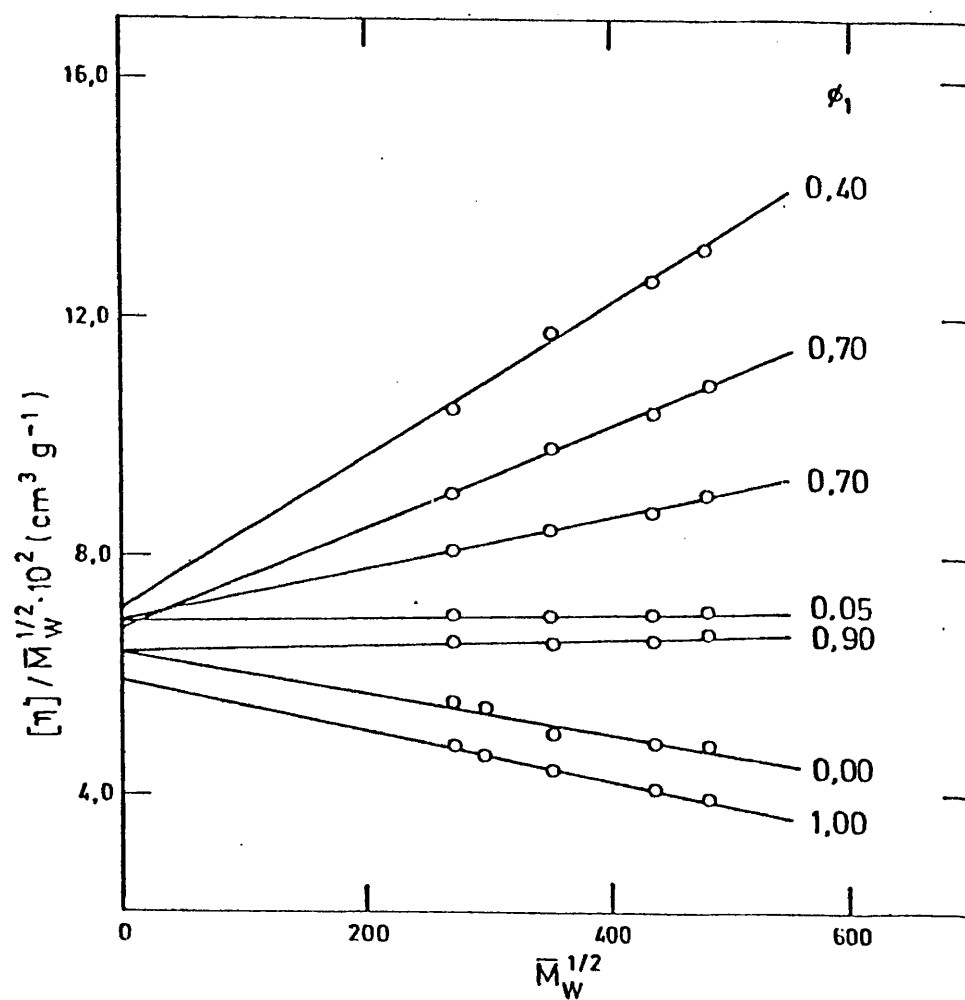


Figura IV.4.- Representación de S-F para el sistema cosolvente PMMA (muestras A, C, D y E) + AcN(1) + ClBu (2) a 25°C.

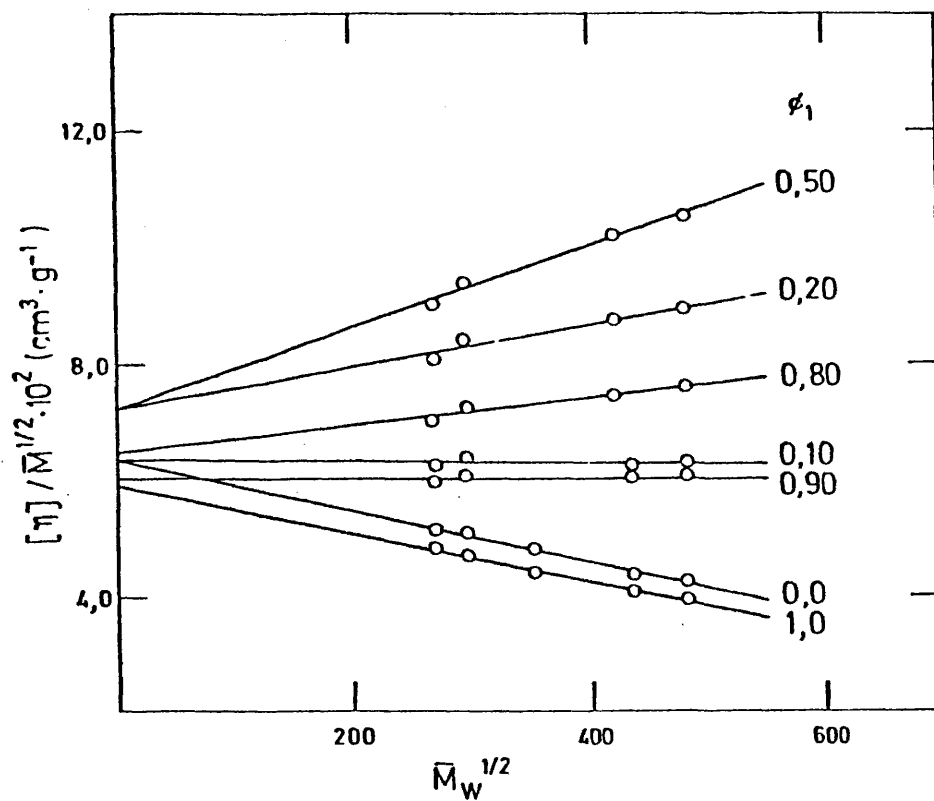


Figura IV.5.- Representación de S-F para el sistema cosolvente PMMA (muestras A, B, D y E) + AcN(1) + AcAm(2) a 25°C.

cialmente monodispersas, hemos realizado la corrección de polidispersidad propuesta por Bareiss<sup>10</sup> a fin de estudiar la importancia de dicho factor sobre todo en la muestra B de mayor índice de polidispersidad (ver Tabla II.1) , la ecuación propuesta es

$$\frac{[\eta]}{\bar{M}_n^{1/2} q_1} = K_0 + C' \phi B \frac{\bar{M}_n^{1/2}}{q_2} \quad (\text{IV.3})$$

donde

$$q_1 = \frac{\Gamma(K' + 1,5)}{K'^{1/2} \Gamma(K' + 1)} \quad q_2 = \frac{K'^{1/2} \Gamma(K' + 1,5)}{(K' + 1) \Gamma(K' + 1)} \quad (\text{IV.4})$$

para la función de distribución de pesos moleculares de Schulz-Zimm, siendo

$$K' = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \quad (\text{IV.5})$$

No se ha encontrado ninguna modificación respecto a los resultados ni mejorado la linealidad de las representaciones.

Los valores de  $K_0$  y B tomando  $C' = 0,51$  calculados a través de la ecuación IV.2 se muestran para algunas de las composiciones de mezcla AcN + ClBu y AcN + AcAm en la Tabla IV.2, dándose en la figura IV.6 la representación de  $K_0$  en función de  $\phi_1$ .

Los valores obtenidos para  $K_0$  en AcN, ClBu y AcAm son  $5,91 \cdot 10^{-2}$ ,  $6,35 \cdot 10^{-2}$  y  $6,36 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, siendo mayores que los encontrados en la bibliografía para el PMMA atáctico. El valor de  $K_0$  para el PMMA atáctico en un gran número de disolventes entre los que se encuentra incluido el AcN es  $4,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,<sup>11</sup> mientras que en ClBu es ligeramente superior,  $K_0 = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .<sup>12,13</sup>

Las diferencias entre los resultados encontrados en este trabajo y en la bibliografía es superior al límite del error experimental, por lo que podemos concluir que las muestras que

hemos utilizado de PMMA, presentan conformaciones más abiertas que el PMMA puramente atáctico (al azar).

TABLA IV.2.- Dimensión sin perturbar y parámetro de interacción,  $E$ , del PMMA en las cosolventes AcN + ClBu y AcN + AcAm para algunas de las composiciones a 25°C.

| $\phi_1$ | AcN + ClBu   |   | AcN + AcAm   |   |
|----------|--|---|--|---|
|          | $K_\theta \cdot 10^2$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $B \cdot 10^{28}$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{mol}$ | $K_\theta \cdot 10^2$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $B \cdot 10^{28}$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{mol}$ |
| 0        | 6,35   | -2,50   | 6,36   | -3,34   |
| 0,1      | 6,92   | 3,27  | 7,37   | -0,01   |
| 0,2      | 7,09   | 6,64  | 7,28   | 2,59  |
| 0,3      | 7,26   | 8,56  | 7,41   | 3,74  |
| 0,4      | 7,11   | 9,58  | 7,38   | 4,64  |
| 0,5      | 7,01   | 9,23  | 7,27   | 5,12  |
| 0,6      | 6,96   | 8,05  | 6,96   | 4,96  |
| 0,7      | 6,79   | 6,39  | 6,91   | 3,27  |
| 0,8      | 6,68   | 3,73  | 6,44   | 1,83  |
| 0,9      | 6,34   | 0,49  | 6,00   | 0,12  |
| 1        | 5,91   | -3,10   | 5,91   | -3,10   |

Según cálculos basados en el modelo de isómeros rotacionales<sup>14,15</sup> cuando la fracción de diadas meso,  $\omega_m$ , es menor que 0,7 las dimensiones sin perturbar aumentan al hacerlo  $\omega_m$ . La tacticidad de nuestras muestras es tal que  $\omega_m = 0,32$  (ver Tabla II.1), mientras que para polímeros atácticos  $\omega_m = 0,2$ . Por lo tanto se deberían obtener valores mayores de  $K_\theta$  para un  $\omega_m = 0,32$  que para  $\omega_m = 0,2$ , lo que es concordante con nuestros resultados.

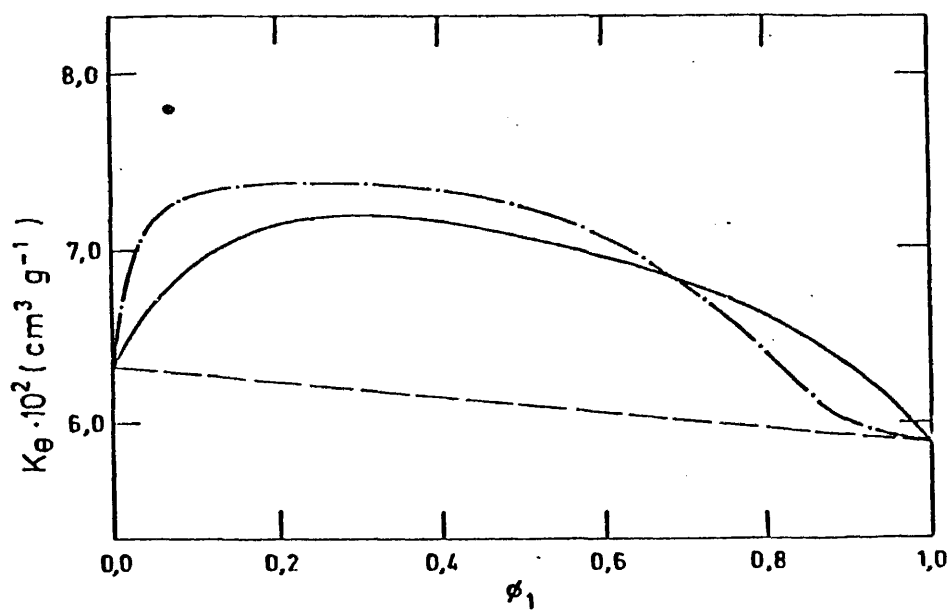


Figura IV.6.- Dimensiones sin perturbar para el PMMA en las mezclas AcN(1) + ClBu(2), (—) y AcN(1) + AcAm(2), (— · — · —) en función de  $\phi_1$  a 25°C.

Los incrementos de  $K_\theta$  de nuestro polímero respecto al atáctico son del orden del 20% [(5,91-4,8)  $10^2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  en AcN y (6,35-5,3)  $10^2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  en ClBu], mientras que la teoría prevee un 15% de aumento para tal caso.<sup>15</sup> Vemos como la tacticidad del polímero es un factor determinante en las dimensiones sin perturbar.

Los valores de  $K_\theta$  que hemos encontrado para el polímero heterotáctico, son intermedios entre los correspondientes al polímero isotáctico y atáctico. Así  $K_\theta$  (iso en AcN) =  $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ <sup>17</sup>, y  $K_\theta$  (iso en ClBu) =  $7,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,<sup>18</sup> el polímero isotáctico está más expandido que el heterotáctico, y éste más que el atáctico.

Como hemos visto antes, en todas las tacticidades las dimensiones sin perturbar en AcN son inferiores a las encontradas en ClBu, este mismo comportamiento se ha encontrado en el PMMA - sindiotáctico<sup>19</sup> siendo los valores de  $K_\theta$  en AcN y ClBu:  $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y  $5,15 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. La interpretación de estos resultados se hace en base a que el AcN es un líquido ordenado<sup>20</sup>, así se ha sugerido que sobre  $K_\theta$  influyen las interacciones específicas entre las moléculas de disolvente, presentando valores más bajos en disolventes asociados que en líquidos desordenados<sup>21,22</sup>.

En este caso es como si el AcN ofreciera condiciones favorables para la formación de configuraciones más ovilladas por agregación intramolecular. Sin embargo, es de notar que la diferencia encontrada en  $K_\theta$  por efecto de la tacticidad es mayor que la encontrada por efecto del disolvente.

En la figura IV.6 vemos como la acción cosolvente provoca aumentos en el valor de  $K_\theta$  respecto a las de los disolventes puros. Los mayores aumentos en  $K_\theta$ , expresados como

$$\Delta K_\theta = \left( \frac{K_\theta}{K_{\theta_1} \phi_1 + K_{\theta_2} \phi_2} - 1 \right) 100 \text{ son del 15 y 19\% para la mezcla}$$

AcN + ClBu en composiciones comprendidas en el intervalo  $\phi_1 = 0,25$  a  $\phi_1 = 0,60$  y en la AcN + AcAm entre  $\phi_1 = 0,1$  y  $\phi_1 = 0,6$ , respectivamente.



En otros casos en los que se han estudiado dimensiones en mezclas de disolventes, también se han encontrado variaciones de  $K_\theta$  en función de la composición de la mezcla, este hecho parece estar asociado con el valor de  $G^E$  de la mezcla de disolventes. Así, se ha explicado que las dimensiones sin perturbar de un polímero en una mezcla de disolventes dependen de las interacciones termodinámicas entre los líquidos de la mezcla<sup>19,20</sup>, de tal forma que en mezclas con  $G^E$  positiva, las moléculas de los líquidos se "repelen" unas a otras y esta repulsión se manifiesta también entre las moléculas de ambos líquidos que están solvatando la macromolécula, lo que induce una mayor rigidez en la cadena, y por tanto un aumento en  $K_\theta$ . Por ello se ha propuesto que  $\Delta K_\theta$  debe ser -proporcional a  $G^E$  de la mezcla binaria<sup>23</sup>.

Nuestros resultados están de acuerdo con el criterio de  $\Delta K_\theta$  positivo si  $G^E$  es positiva, ya que ambas mezclas poseen  $G^E$  positiva, sin embargo, esta relación no parece ser tan sencilla, pues según ella el mayor  $\Delta K_\theta$  habría que esperarlo en la mezcla AcN + ClBu que posee una  $G^E$  muy superior a la de la mezcla AcN + AcAm, pero la situación encontrada es la inversa.

Por otro lado, se ha sugerido que el valor de  $K_\theta$  obtenido a través de la extrapolación de Stockmayer -Fixman sea sólo un -valor aparente, por estar afectado por la dependencia de las interacciones de largo alcance con la concentración, de tal forma que la ordenada en el origen de esta extrapolación no es exactamente  $K_\theta$ , sino que la verdadera expresión sería  $(1 + B_2) K_\theta$  donde aparece un término adicional,  $B_2$ .<sup>24</sup>

Con objeto de comprobar si los valores de  $K_\theta$  que hemos obtenido a través de S-F vienen afectados por el método de extrapolación, hemos utilizado el método recientemente propuesto por Dondos y Bencit<sup>25</sup>, que representa una corrección a S-F.

La expresión dada por estos autores para obtener  $K_\theta$  es

$$\left( \frac{[\eta]}{M_w^{1/2}} \right)^{-1} = A_1 - A_2 (1 - D M_w^{1/2}) M_w^{1/2} \quad (\text{IV.6})$$

donde  $A_1$  y  $A_2$  son constantes, estando  $A_1$  relacionada con  $K_\theta$  mediante

$$A_1 = K_\theta^{-1} - A' \quad (\text{IV.7})$$

siendo  $A'$  una medida de la dependencia entre la densidad de segmentos y  $\bar{M}_w$ . Esta constante se puede obtener de la ecuación<sup>26</sup>

$$[\eta]^{-1} - [\eta]_\theta^{-1} = \Delta\rho_\infty - A' \bar{M}_w^{1/2} \quad (\text{IV.8})$$

La constante  $D$  en la Ec. (IV.6) ha sido relacionada empíricamente con la constante  $a$  de Mark-Houwink por<sup>25</sup>

$$D = 0,0012 (a - 0,5) \quad (\text{IV.9})$$

Hemos representado  $[\eta]^{-1} - (K_\theta \bar{M}_w^{1/2})^{-1}$  frente a  $\bar{M}_w^{1/2}$  (utilizando los valores de  $K_\theta$  obtenidos por S-F, Tabla IV.2), de la pendiente de estas representaciones hemos calculado  $A'$  según la ecuación IV.8. Luego hemos representado  $(\bar{M}_w^{1/2} [\eta])^{-1}$  frente a  $\bar{M}_w^{1/2} (1 - D \bar{M}_w^{1/2})$  con los valores de  $D$  calculados a través de la ecuación (IV.9) y utilizando los valores de  $a$  de M-H (Tabla IV.1). Esta representación se desvía mucho de la linealidad en malos disolventes (AcN, ClBu y AcAm), pero en las mezclas cosolventes, que son buenos disolventes, su linealidad es razonablemente buena, obteniendo  $A_1$  por extrapolación según la ecuación (IV.6). Con estos valores de  $A_1$  y  $A'$  calculados obtenemos  $K'_\theta$  utilizando la ecuación (IV.7). Estos nuevos valores de  $K'_\theta$  son ligeramente inferiores a los obtenidos por el método clásico de S-F, como se puede ver en las Tablas IV.3 y IV.4 en que se muestran los valores de  $K_\theta$  de S-F,  $A'$ ,  $A_1$  y  $K'_\theta$  obtenidas por el método de Dondos y Benoit para ambas mezclas cosolventes.

Las diferencias entre los valores de  $K_\theta$  y  $K'_\theta$  son tan pequeñas que incluso caen dentro del error experimental; por no ser significativa la corrección, adoptamos los valores de  $K_\theta$  obtenidos por S-F.

TABLA IV.3.- Dimensión sin perturbar por S-F,  $K_\theta$ , y por S-F modificado,  $K'_\theta$ .  $A_1$  y  $A'$  para PMMA en AcN + ClBu a 25°C.

| $\phi_1$ | $K_\theta \cdot 10^2$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $A_1$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $A'$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $K'_\theta \cdot 10^2$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ |
|----------|--|--------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 0,3      | 7,26   | 12,3                                 | 1,6                                 | 7,18  |
| 0,4      | 7,11   | 12,3                                 | 1,9                                 | 7,02  |
| 0,6      | 6,96   | 12,9                                 | 1,7                                 | 6,88  |
| 0,8      | 6,68   | 14,4                                 | 0,7                                 | 6,60  |

TABLA IV.4.- Dimensión sin perturbar por S-F,  $K$ , y por S-F modificado,  $K'$ .  $A_1$  y  $A'$  para PMMA en AcN + AcAm a 25°C.

| $\phi_1$ | $K_\theta \cdot 10^2$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $A_1$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $A'$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $K'_\theta \cdot 10^2$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ |
|----------|--|--------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 0,2      | 7,28   | 13,5                                 | 0,20                                | 7,29  |
| 0,4      | 7,38   | 13,5                                 | 0,58                                | 7,36  |
| 0,6      | 6,96   | 13,7                                 | 0,78                                | 6,92  |
| 0,8      | 6,44   | 15,4                                 | 0,15                                | 6,43  |

Se ha mostrado que la adsorción preferencial puede influir en las dimensiones sin perturbar de un polímero en una mezcla de disolventes<sup>27,28</sup>, y que  $\Delta K_0$  debe ser relacionado con la  $G^E$  correspondiente a la composición local de la mezcla. Los máximos encontrados en  $\Delta K_0$  para nuestros sistemas están desplazados respecto al máximo de  $G^E$  que correspondería a la composición global de la mezcla, si tenemos en cuenta la variación de la composición de la mezcla por la adsorción preferencial (ver Tabla - III.20) es decir, si relacionamos  $\Delta K_0$  con  $G^E$  correspondiente a la composición de la mezcla en las vecindades del ovillo (primera capa de solvatación), los máximos de estas magnitudes se aproximan, sin embargo, el hecho de encontrar  $\Delta K_0$  mayores en la mezcla AcN + AcAm de menor  $G^E$  que la mezcla AcN + ClBu, nos indica que la incompatibilidad entre los líquidos no debe ser el único factor determinante de  $\Delta K_0$ .

Cabe notar que los  $\Delta K_0$  encontrados por nosotros en estas cosolventes no son excesivamente elevados, como señalamos anteriormente, del orden del 15 y 19%, si se comparan con los obtenidos en otras cosolventes, el PMMA en metanol + tetracloruro de carbono presenta variaciones de  $K_0$  del orden del 100%<sup>29</sup>. Este mismo sistema ha sido tratado por el método de Dondos y Benoit en una de las composiciones de mezcla, y el valor de  $K_0$  corregido es notablemente mayor que el encontrado en disolventes theta<sup>30</sup>.

Nuestros resultados muestran que la interacción entre los dos líquidos de las mezclas cosolventes influye drásticamente en la solvatación total del PMMA, aumentando el volumen excluido, pero que no afectan en gran medida a las dimensiones sin perturbar.

Por último, estas mezclas cosolventes presentan dos composiciones de mezcla en las que la constante  $a$  de M-H es igual a 0,5, y el parámetro B de S-F se anula. Para la mezcla AcN + ClBu esta situación se encuentra a  $\phi_1 = 0,044$  y  $\phi_1 = 0,912$ , siendo los valores de  $K_0$  correspondientes  $6,83 \cdot 10^{-2}$  y  $6,35 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , y en la mezcla AcN + AcAm a  $\phi_1 = 0,1$  y  $0,91$ , correspondiéndolas  $K_0 = 7,37 \cdot 10^{-2}$  y  $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. Estos puntos

theta obtenidos por viscosidad se pueden comparar con las composiciones theta determinadas por difusión de luz cuando  $A_2 = 0$ , que son para AcN + ClBu,  $\phi_1 = 0,04$  y  $0,93^3$  y para AcN + AcAm,  $\phi_1 = 0,06$  y  $0,93$ , (ver Capítulo III).

Generalmente se admite que el parámetro de volumen excluido,  $\beta$ , que caracteriza las interacciones de largo alcance entre segmentos de polímero en un disolvente dado tiene el mismo valor para las interacciones intermoleculares e intramoleculares. Así, cuando este parámetro se anula, simultáneamente el segundo coeficiente del virial se anula, y la cadena obedece a una estadística gaussiana, siendo  $[\eta]$  proporcional a  $M^{1/2}$ , estas condiciones definen la temperatura theta de Flory. Sin embargo, estudios realizados en mezclas de disolventes, (generalmente disolvente + precipitante) han mostrado<sup>27,31,32</sup> en numerosos casos que cuando el medio es theta,  $A_2 = 0$ , la cadena no obedece a la ley  $[\eta] = K_0 M^{1/2}$ , encontrándose valores positivos del coeficiente B de S-F y  $\alpha$  de M-H mayores que 0,5; tal comportamiento se ha encontrado en sistemas que presentan adsorción preferencial.

Estos hechos han llevado a la definición de dos condiciones theta, un intermolecular en que  $A_2$  se anula, y otra intramolecular donde la cadena obedecería una ley gaussiana.

La explicación de la diferencia entre ambos puntos theta se realiza suponiendo que la adsorción preferencial cambia la composición de la mezcla en el interior del ovillo macromolecular, lo que daría lugar a diferencias entre las interacciones de largo alcance intra e intermoleculares. Sin embargo el mecanismo supuesto de que la solvatación preferencial se da en todo el volumen ocupado por el ovillo, parece menos acertado que suponer que sólo se produce en la primera capa de solvatación de la cadena<sup>33</sup>, pues  $\lambda$  depende de la tacticidad del polímero, y tanto el primero como el segundo mecanismo pueden explicar la dependencia de  $\lambda$  con el peso molecular.

Se ha justificado<sup>32</sup> que la adsorción preferencial se da en todo el ovillo, en las proximidades del punto theta, en base a que en estas condiciones la densidad de segmentos dentro

del ovillo es elevada. Aceptado este razonamiento se ha llegado a la conclusión de que cuando el medio es theta desde el punto de vista intermolecular, la adsorción preferencial es la que provoca que sea mejor que theta para las interacciones intramoleculares.

La situación encontrada en AcN + ClBu y AcN + AcAm no es la esperada, pues para las composiciones de mezclas en que  $A_2 = 0$  la macromolécula se encuentra por debajo de condiciones theta intramoleculares,  $B \leq 0$ , un comportamiento similar presentan los sistemas poliestireno + benceno + propanol, poliestireno + ciclohexano + propanol<sup>32</sup> y poliestireno + benceno + butanol<sup>34</sup> en que a una composición dada de mezcla la temperatura theta determinada por difusión de luz ( $A_2 = 0$ ) es inferior a la determinada por viscosidad ( $B = 0$ ), sin embargo ninguna justificación se ha sugerido hasta el momento para tal comportamiento.

De todas formas las diferencias entre las composiciones theta determinadas por difusión de luz y por viscosidad en nuestros sistemas son muy pequeñas, y probablemente caigan dentro del error experimental, por lo que en principio consideramos similitud entre los puntos theta inter e intramoleculares, lo que estaría de acuerdo con la adsorción preferencial relativamente pequeña en estas composiciones (ver ref. 3 y Tabla III.19).

#### IV.2.- Expansión del PMMA en las mezclas cosolventes AcN + ClBu y AcN + AcAm. Transición isoterma reversible glóbulo - ovillo.

El coeficiente de expansión,  $\alpha$ , es una medida de la extensión en que las dimensiones de la cadena macromolecular están perturbadas por efecto del volumen excluido, y por tanto de lo que difieren de las dimensiones no perturbadas. Está definido como  $\alpha^2 = \langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0$ , donde  $\langle r^2 \rangle$  es la distancia extremo-extremo cuadrática media, y el subíndice cero indica estado no perturbado.

Se han calculado los coeficientes de expansión de viscosidad,  $\alpha_\eta$ , a través de la expresión

$$\alpha_{\eta}^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} = \frac{[\eta]}{K_{\theta} \bar{M}_w^{1/2}} \quad (\text{IV.10})$$

para los pesos moleculares estudiados en función de la composición de la mezcla, en ambos sistemas cosolventes. Para ello se han utilizado los resultados de  $[\eta]$  y  $K_{\theta}$  dados en las figuras - III.16 y III.17, y en la Tabla IV.2, respectivamente. En las Tablas IV.5 y IV.6 se dan los valores de  $\alpha_{\eta}$  para algunas de las composiciones de mezcla AcN + ClBu y AcN + AcAm. La variación de  $\alpha_{\eta}$  con  $\phi_1$  se muestra en las figuras IV.7 y IV.8.

TABLA IV.5.- Coeficientes de expansión,  $\alpha_{\eta}$ , del PMMA (muestras A, C, D y E) en AcN + ClBu para algunas composiciones de mezcla  $\phi_1$ .

| $\phi_1$ | $\alpha_{\eta}$ |       |       |       |
|----------|-----------------|-------|-------|-------|
|          | A               | C     | D     | E     |
| 0        | 0,958           | 0,923 | 0,915 | 0,914 |
| 0,1      | 1,054           | 1,069 | 1,080 | 1,095 |
| 0,2      | 1,100           | 1,131 | 1,153 | 1,170 |
| 0,3      | 1,122           | 1,163 | 1,184 | 1,207 |
| 0,4      | 1,137           | 1,183 | 1,211 | 1,228 |
| 0,5      | 1,134           | 1,180 | 1,206 | 1,224 |
| 0,6      | 1,120           | 1,160 | 1,183 | 1,203 |
| 0,7      | 1,102           | 1,131 | 1,153 | 1,172 |
| 0,8      | 1,064           | 1,079 | 1,096 | 1,109 |
| 0,9      | 1,012           | 1,009 | 1,011 | 1,020 |
| 1        | 0,935           | 0,906 | 0,885 | 0,876 |

TABLA IV.6.- Coeficientes de expansión,  $\alpha_\eta$ , del PMMA (muestras A, B, D y E) en AcN + AcAm para algunas composiciones de mezcla,  $\phi_1$ .

| $\phi_1$ | $\alpha_\eta$ |       |       |       |
|----------|---------------|-------|-------|-------|
|          | A             | B     | D     | E     |
| 0        | 0,931         | 0,929 | 0,879 | 0,878 |
| 0,1      | 0,994         | 1,003 | 0,994 | 0,998 |
| 0,2      | 1,035         | 1,051 | 1,063 | 1,071 |
| 0,3      | 1,051         | 1,069 | 1,088 | 1,097 |
| 0,4      | 1,063         | 1,084 | 1,110 | 1,117 |
| 0,5      | 1,071         | 1,092 | 1,122 | 1,130 |
| 0,6      | 1,073         | 1,092 | 1,124 | 1,130 |
| 0,7      | 1,049         | 1,064 | 1,083 | 1,091 |
| 0,8      | 1,029         | 1,041 | 1,050 | 1,058 |
| 0,9      | 0,999         | 1,007 | 1,002 | 1,005 |
| 1        | 0,935         | 0,927 | 0,885 | 0,876 |

En estos sistemas cosolventes se cubre un gran rango de valores de  $\alpha_\eta$  por simple variación de la composición de la mezcla binaria a temperatura constante (25°C), en especial para la poderosa cosolvente AcN + ClBu.

En los disolventes puros  $\alpha_\eta$  toma valores inferiores a la unidad, que muestran que en ellos el ovillo se encuentra en una configuración compacta con alta densidad de segmentos, al ir variando la composición de  $\phi_1 = 0$  a  $\phi_1 = 1$  (o viceversa) el coeficiente de expansión aumenta rápidamente hasta hacerse la unidad punto en que las cadenas no están perturbadas, aumentando segui-



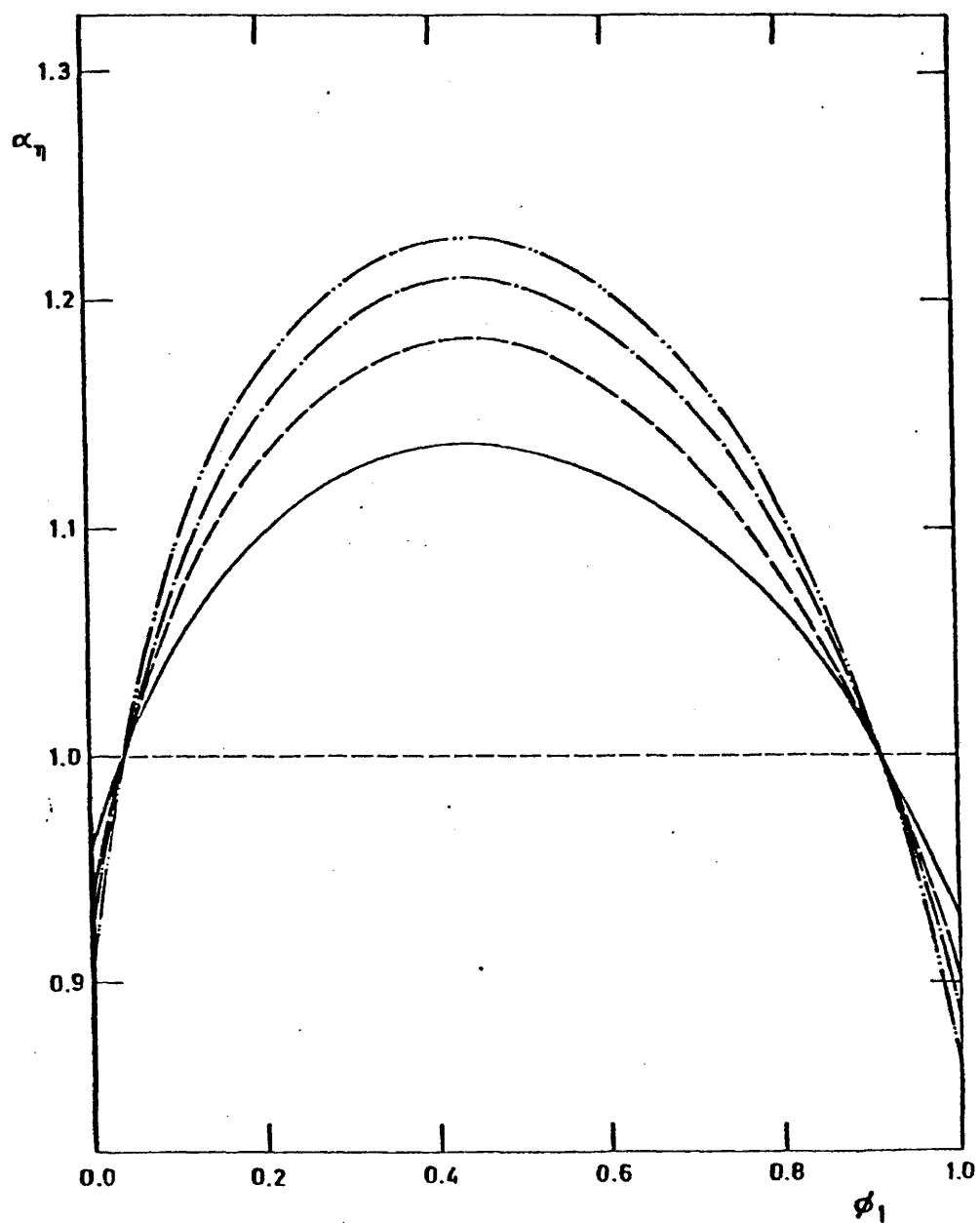


Figura IV.7.- Coeficiente de expansión de las muestras de PMMA: A, (—), C, (---), D, (-.-), y E, (-.-.-) en la mezcla AcN(1) + ClBu(2), a 25°C.

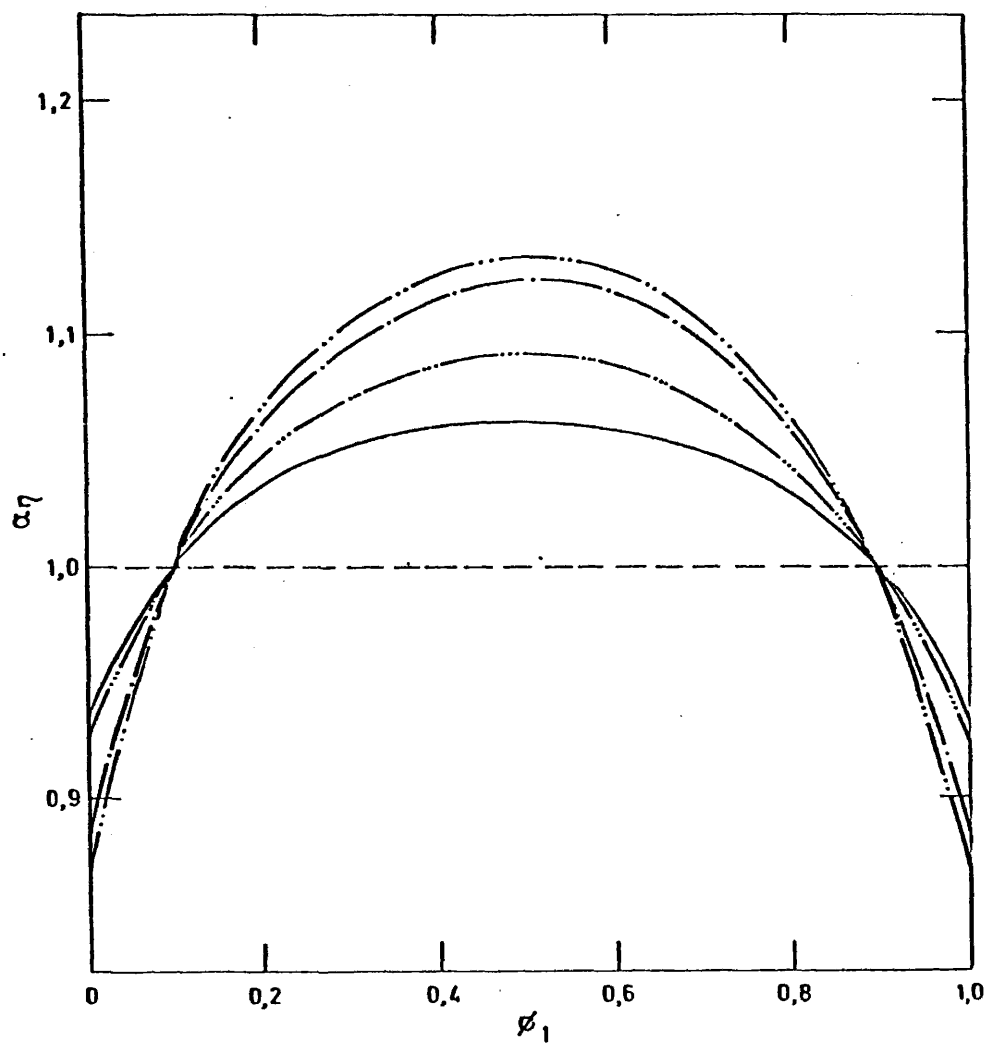


Figura IV.8.- Coeficiente de expansión de las muestras de PMMA: A, (—), E, (-.-.), D, (-.-), y B, (-...-), en la mezcla cosolvente AcN(1) + AcAm(2), a 25°C.

damente hasta alcanzar valores muy superiores a la unidad a composiciones en que el ovillo presenta una configuración altamente expandida ( $\alpha_n > 1$ ) y posteriormente alcanza de nuevo el estado compacto ( $\alpha_n < 1$ ).

Recientemente se han encontrado en polímeros transiciones de estados expandidos a estados compactos<sup>34-38</sup>, bien por variación de la temperatura<sup>35-37</sup>, como es el caso del sistema poliestireno + ciclohexano, o por cambio de la calidad termodinámica del disolvente, añadiendo al polímero disuelto en un buen disolvente cantidades de precipitante, como por ejemplo cuando a disoluciones de poliacrilamida en agua se le añade acetona a temperatura constante<sup>34,38</sup>.

En nuestro caso, variando la composición de  $\phi_1 = 0$  a  $\phi_1 = 1$  (o viceversa) los ovillos macromoleculares experimentan una transición isoterma reversible glóbulo-ovillo, esto se consigue añadiendo siempre el mismo líquido: el cosolvente. En sistemas en que la mezcla de líquidos está constituida por un disolvente y un precipitante, una transición de este tipo no es posible, es decir, por adición del mismo líquido no se puede pasar de glóbulo a ovillo y posteriormente a glóbulo, aún cuando presentan un máximo en  $[\eta]$ .

En las zonas de composición en que estamos por debajo de condiciones theta,  $\alpha_n < 1$ , el volumen excluido es negativo, y como las interacciones polímero-polímero son predominantes,  $\alpha_n$  de crece al aumentar el peso molecular, siendo las cadenas más cortas las más expandidas. Por encima de condiciones theta la situación se invierte, y los efectos de volumen excluido hacen aumentar  $\alpha_n$  tanto más cuanto mayor es el peso molecular. Así, la transición glóbulo-ovillo más acusada se presenta en el peso molecular más alto (muestra E) en la mejor cosolvente, AcN + ClBu.

Se ha calculado el incremento de solvatación total,  $\Delta Y$ , a partir del parámetro de interacción polímero-disolvente de S-F, B, utilizando la expresión

$$\Delta Y = \left( \frac{V_1 N_A}{2 \bar{v}_3^2} \right) \Delta B \quad (\text{IV.11})$$

donde  $\Delta B = B - \phi_1 B_1 - \phi_2 B_2$ ,  $N_A$  es el número de Avogadro, y  $\bar{v}_3$  es el volumen específico parcial del polímero ( $0,81 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$ ).

En las figuras IV.9 y IV.10 se ha representado  $\Delta Y$  calculado con la ecuación IV.11 tomando los valores de B dados por la pendiente de S-F con  $C' = 0,51$  y  $C' = 0,346$  (valor propuesto empíricamente<sup>6</sup>) para los dos sistemas cosolventes, respectivamente. Así mismo, se muestran los valores de  $\Delta Y$  experimental ( $\Delta Y_{\text{exp}}$ ), obtenidos por difusión de luz a través del segundo coeficiente del virial corregido  $A_2$ , para el sistema PMMA + AcN + ClBu tomados de la referencia 3, y para PMMA + AcN + AcAm calculados a partir de los valores de Y de la Tabla III.19 de esta memoria.

Podemos observar como para  $C' = 0,346$  se sobreestima la adsorción total, pese a ello este valor del coeficiente  $C'$  conduce a una aproximación mejor que  $C' = 0,51$ , ya que con este último se obtienen valores de  $\Delta Y$  muy inferiores a los experimentales.

Es conveniente destacar que los máximos encontrados para  $\Delta Y$  por ambas técnicas son prácticamente coincidentes.

#### IV.3.- Comparación de los efectos de temperatura y cosolvencia.

##### IV.3.1.- Expansión del PMMA.

Se han determinado las temperaturas theta del PMMA en AcN y ClBu, por interpolación de  $[\eta]_\theta$  en las curvas  $[\eta] - T$  de la figura III.21.a. El valor de  $[\eta]_\theta$  para la muestra D en AcN y ClBu se ha calculado como  $[\eta]_\theta = K_\theta \bar{M}_w^{1/2}$  utilizando los valores dados en el apartado anterior. Las temperaturas theta obtenidas

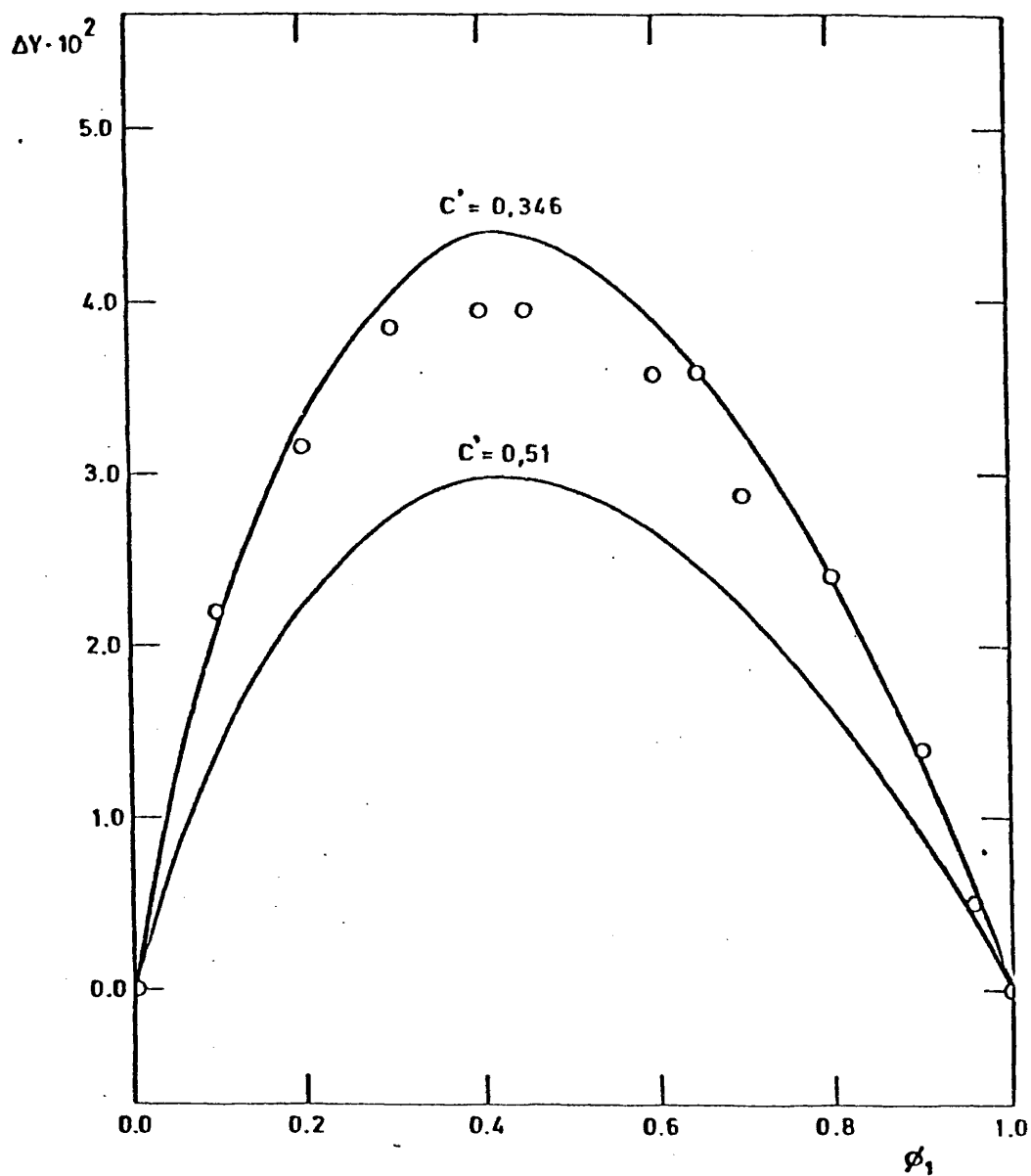


Figura IV.9.- Solvatación total del PMMA en AcN + ClBu calculada a partir de los datos de viscosidad, (—), y obtenida a partir del segundo coeficiente del virial, (o)<sup>3</sup>, a 25°C.

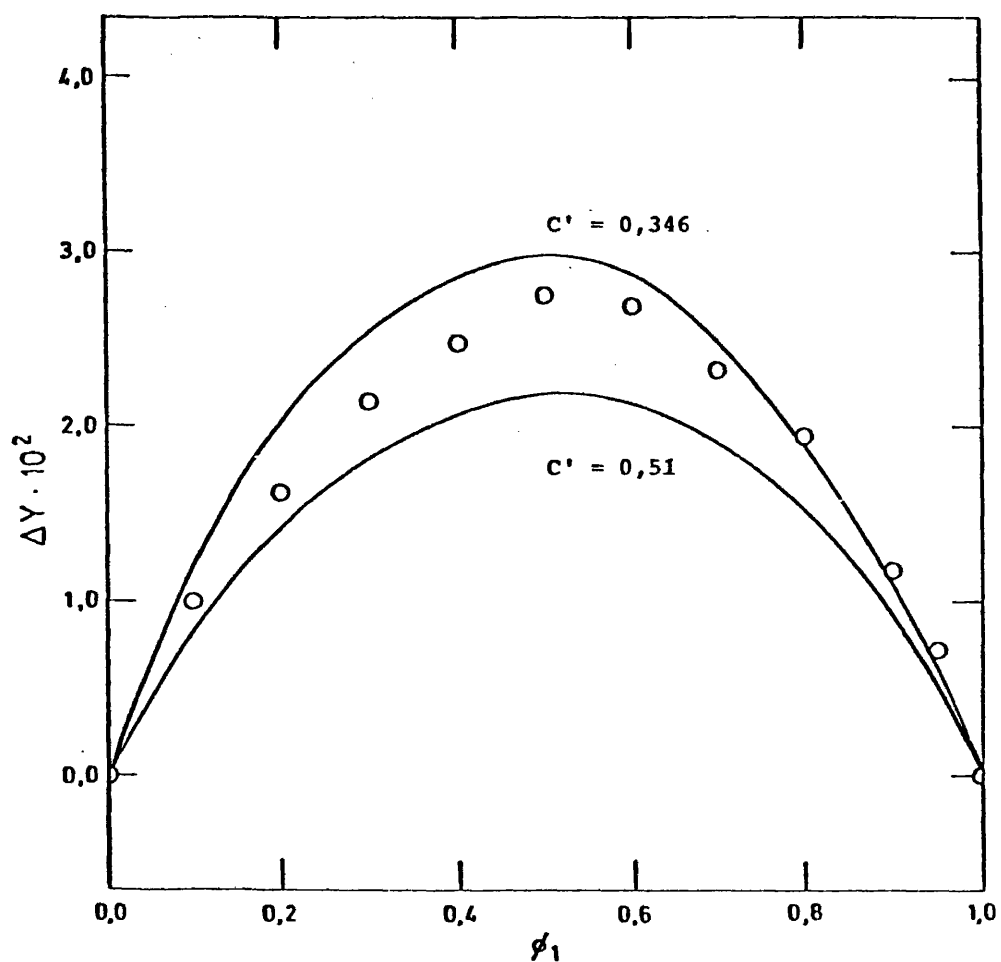


Figura IV.10.- Solvatación total del PMMA en AcN + AcAm calculada a partir de los datos de viscosidad, (—), y obtenida a partir del segundo coeficiente del virial (o).

son  $\theta_{\text{AcN}} = 48^\circ\text{C}$  y  $\theta_{\text{ClBu}} = 41^\circ\text{C}$ .

Los datos bibliográficos de  $\theta$  en estos disolventes<sup>39-44</sup> muestran que para el PMMA de una tacticidad dada,  $\theta_{\text{AcN}}$  es mayor que  $\theta_{\text{ClBu}}$ . En AcN  $\theta = 27,5^\circ\text{C}$  (iso)<sup>16,17</sup>,  $45^\circ\text{C}$  (atáctico)<sup>11</sup>; en ClBu  $26,5^\circ\text{C}$  (iso)<sup>18</sup>,  $35^\circ\text{C}$  (atáctico, sindiotáctico)<sup>12,13,18</sup> excepto en la referencia 19 en que se da para una muestra sindiotáctica la situación inversa.

Nuestros resultados para el polímero heterotáctico muestran  $\theta_{\text{AcN}} > \theta_{\text{ClBu}}$  y son mayores que los valores correspondientes al polímero atáctico. Cabe notar que para una muestra sintetizada en condiciones similares a las nuestras, pero de tacticidad no especificada, se ha encontrado un valor de  $\theta = 32^\circ\text{C}$  en ClBu<sup>39</sup>, notablemente inferior a nuestro resultado.

Tanto en AcN como en ClBu el PMMA a  $25^\circ\text{C}$  se encuentra por debajo de condiciones theta, en una configuración compacta ( $\alpha < 1$ ). Para provocar una expansión del ovillo macromolecular en estos disolventes se pueden tomar dos caminos, uno es el aumento de la temperatura, puesto que en malos disolventes el volumen excluido es función creciente de la temperatura, como vemos a través de los resultados de  $[\eta] - T$ , y otro es la adición de cosolvente, que como vimos en el apartado anterior producía incrementos en el coeficiente de expansión.

Para el PMMA en AcN a  $25^\circ\text{C}$ , sería necesario aumentar  $23^\circ\text{C}$  la temperatura para alcanzar su estado no perturbado ( $T = \theta = 48^\circ\text{C}$ ), o bien añadir ClBu hasta  $\phi_1 = 0,912$ , o añadir AcAm hasta  $\phi_1 = 0,91$ , ya que vimos que en estas composiciones de mezcla,  $[\eta]$  es proporcional a  $M_w^{1/2}$ , y se alcanzaban las condiciones theta intramoleculares ( $\alpha = 1$ ). Si suponemos el PMMA en ClBu a  $25^\circ\text{C}$  deberíamos aumentar  $16^\circ\text{C}$  su temperatura o añadir AcN hasta  $\phi_1 = 0,044$  para alcanzar el estado no perturbado ( $\alpha = 1$ ).

Por lo tanto la relación de ambos efectos vendrá dada

$$\frac{\Delta T}{\Delta \phi_{\text{ClBu}}} = \frac{23}{0,088} = 2,6 \cdot 10^2 \text{ grados en AcN} \quad (\text{IV.12})$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta \phi_{AcAm}} = \frac{23}{0,09} = 2,5 \cdot 10^2 \text{ grados en AcN} \quad (\text{IV.13})$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta \phi_{AcN}} = \frac{16}{0,044} = 3,6 \cdot 10^2 \text{ grados en ClBu} \quad (\text{IV.14})$$

Estos cálculos son sólo aproximados, pues se ha ignorado la curvatura en las representaciones  $[\eta] - \phi$  y  $[\eta] - T$ . Estas curvaturas se pueden tener en cuenta obteniendo las derivadas  $d[\eta] / dT$  y  $d[\eta] / d\phi$ . A partir de los resultados  $[\eta] - T$  de la figura III.21.a se ha calculado gráficamente  $(d[\eta] / dT)_{25^\circ\text{C}}$  obteniendo en AcN un valor de  $0,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , y en ClBu  $0,37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

El cálculo de  $(d[\eta] / d\phi)_0$  se ha realizado utilizando la expresión<sup>40</sup>

$$\left(\frac{d[\eta]}{d\phi}\right)_0 = \lim_{\phi_2 \rightarrow 0} \frac{\Delta[\eta]}{\phi_1 \phi_2} \quad (\text{IV.15})$$

donde  $\Delta[\eta] = [\eta] - \phi_1[\eta]_1 - \phi_2[\eta]_2$  que se ha deducido<sup>40</sup> expresando, según las teorías termodinámicas,  $\Delta[\eta] \sim \phi_1 \phi_2 \chi_{12}^{24}$ , luego

$$\left(\frac{d[\eta]}{d\phi_2}\right)_0 = \left(\frac{\Delta[\eta]}{\Delta \phi_2}\right) = \frac{\Delta[\eta]}{\phi_1 \phi_2} \quad (\text{IV.16})$$

De esta forma, a través de los valores de  $\Delta[\eta]$  obtenidos de las figuras III.16 y III.17 se obtiene

$$\left(\frac{d[\eta]}{d\phi_{ClBu}}\right)_0 = 1,1 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ en AcN} \quad (\text{IV.17})$$

$$\left(\frac{d[\eta]}{d\phi_{AcN}}\right)_0 = 2,1 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ en ClBu} \quad (\text{IV.18})$$



$$\left( \frac{d[\eta]}{d\phi_{AcAm}} \right)_0 = 0,85 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ en AcN} \quad (\text{IV.19})$$

Para los dos primeros se obtiene el mismo resultado si se ajustan los valores  $[\eta] - \phi_1$  a una función del tipo

$\Delta[\eta] = \phi_1 \phi_2 \sum_{i=1}^4 (\phi_1 - \phi_2)^i A_i$ , se deriva respecto a  $\phi_1$  y se hace el límite a  $\phi_1 = 0$ . Para el último este ajuste es erróneo produciendo errores estándar muy superiores al experimental, quizás esto sea debido a la extraña forma de la función  $[\eta] - \phi_1$ .

Por tanto a partir de los resultados anteriores podemos calcular

$$\left( \frac{dT}{d\phi} \right)_0 = \frac{\left( \frac{d[\eta]}{d\phi} \right)_0}{\left( \frac{d[\eta]}{dT} \right)_{25^\circ\text{C}}} \quad (\text{IV.20})$$

resultando

$$\left( \frac{dT}{d\phi_{ClBu}} \right)_0 = 3,7 \cdot 10^2 \text{ K en AcN} \quad (\text{IV.21})$$

$$\left( \frac{dT}{d\phi_{AcN}} \right)_0 = 5,7 \cdot 10^2 \text{ K en ClBu} \quad (\text{IV.22})$$

$$\left( \frac{dT}{d\phi_{AcAm}} \right)_0 = 2,8 \cdot 10^2 \text{ K en AcN} \quad (\text{IV.23})$$

Vemos pues como la acción cosolvente es mucho más efectiva que la temperatura a efectos de expandir el ovillo macromolecular. Cambiar en 1% la composición en volumen de la mezcla, es decir, variar la composición de  $\phi_i = 1$  a  $\phi_i = 0,99$ , es equivalente a aumentar la temperatura 3 - 6 grados. Valores de similar orden de magnitud ( $10^2 - 10^3 \text{ K}$ ) han sido obtenidos<sup>41,42</sup> a partir de temperaturas de separación de fases.

#### IV.3.2.- Predicción del descenso de temperaturas críticas en las mezclas cosolventes a través de $[\eta]$ .

El descenso de la temperatura crítica,  $T_c$ , producido por la acción cosolvente ha sido relacionado<sup>48,49</sup> con el parámetro de interacción,  $\chi$ , del sistema ternario

$$\left(\frac{dT_c}{dx_2}\right)_0 = \left(\frac{\partial \chi}{\partial x_2}\right)_{0, T_{c1}} / \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{0, T_{c1}} \quad (\text{IV.24})$$

donde  $T_{c1}$  es  $T_c$  para  $x_2 = 0$ , y derivando la expresión de  $\chi$  en la aproximación de líquido único se obtiene<sup>10,11</sup>

$$\left(\frac{dT_c}{dx_2}\right)_0 = -(\chi_{23} - \chi_{13} - \frac{v_2}{v_1} \chi_{12})_{T_{c1}} / (\partial \chi_{13} / \partial T)_{T_{c1}} \quad (\text{IV.25})$$

donde  $\chi_{23}$  y  $\chi_{13}$  son los parámetros de interacción polímero disolvente,  $\chi_{12}$  el parámetro de interacción disolvente-disolvente y  $v_i$  el volumen molar del disolvente  $i$ .

Horta<sup>40</sup> ha obtenido las derivadas de  $\chi$  de la ecuación (IV.24) a través de la expresión de Stockmayer-Fixman, expresada como

$$[\eta] = K_0 \bar{M}_w^{1/2} + (1,02 \bar{M}_w \bar{v}_3^2 \phi / N_A v) (1/2 - \chi) \quad (\text{IV.25})$$

ignorando las variaciones de  $K_0$  y  $\bar{v}_3^2 \phi / v$  con la temperatura y la composición

$$-\left(\frac{T_c}{x_2}\right)_0 = \frac{(\partial \chi / \partial x_2)_{0, T_{c1}}}{(\partial \chi / \partial T)_{0, T_{c1}}} \approx \frac{(d[\eta] / dx_2)_{0, T_{c1}}}{(d[\eta] / dT)_{0, T_{c1}}} \quad (\text{IV.26})$$

Puesto que las temperaturas críticas de la muestra estudiada en AcN y ClBu son próximas a 25°C<sup>48,49</sup>, podemos a través de nuestros resultados de  $d[\eta] / d\phi$  y  $d[\eta] / dT$  evaluar el descenso de temperatura crítica, dado por la ecuación IV.27 como

$$-\left(\frac{dT_c}{dx_2}\right)_0 = \frac{(d[\eta] / dx_2)_{0, 25^\circ C}}{(d[\eta] / dT)_{0, 25^\circ C}} \quad (IV.28)$$

y transformando

$$\left(\frac{d[\eta]}{d\phi_2}\right)_0 = \frac{V_1}{V_2} \left(\frac{d[\eta]}{dx_2}\right)_0 \quad (IV.29)$$

obteniéndose

$$-\left(\frac{dT_c}{dx_{AcN}}\right)_0 \approx 2,9 \cdot 10^2 \text{ K en ClBu} \quad (IV.30)$$

$$-\left(\frac{dT_c}{dx_{ClBu}}\right)_0 \approx 7,4 \cdot 10^2 \text{ K en AcN} \quad (IV.31)$$

$$-\left(\frac{dT_c}{dx_{AcAm}}\right)_0 \approx 7,9 \cdot 10^2 \text{ K en AcN} \quad (IV.32)$$

Los resultados experimentales de  $(dT_c / dx_2)_0$  obtenidos por temperaturas de precipitación son<sup>41,42</sup>

$$-\left(\frac{dT_c}{dx_{AcN}}\right)_{0, \text{ exp}} = 3,2 \cdot 10^2 \text{ K en ClBu} \quad (IV.33)$$

$$-\left(\frac{dT_c}{dx_{ClBu}}\right)_{0, \text{ exp}} = 9,4 \cdot 10^2 \text{ K en AcN} \quad (IV.34)$$

$$-\left(\frac{dT_c}{dx_{AcAm}}\right)_{0, \text{ exp}} = 11,1 \cdot 10^2 \text{ K en AcN} \quad (IV.35)$$

Vemos como los valores obtenidos para el descenso de las temperaturas críticas a través de los resultados de viscosi-

dad (ecuaciones IV.30 a IV.32) conducen a valores comparables a los experimentales (ecuaciones IV.33 a IV.35). Las diferencias entre ambos pueden ser debidas a las aproximaciones utilizadas, tales como considerar constancia en  $K_0$  y  $\bar{v}_3^2 / V$ , y tomar  $T_c = 25^\circ\text{C}$ . Probablemente se obtendría una coincidencia mejor eliminando algunas de las simplificaciones, sin embargo la concordancia es buena.

Si calculamos  $(dT_c / dx_2)_0$  según la ecuación III.23 tomando para  $dx_{13} / dT$  la relación

$$\left(\frac{dx_{13}}{dT}\right)_{T_{c1}} \approx \frac{-N_A V_1}{1,02 \bar{M}_w \bar{v}_3^2 \phi} \left(\frac{d[\eta]}{dT}\right)_{0, 25^\circ\text{C}} \quad (\text{IV.36})$$

y tomando para  $x_{13}$ ,  $x_{23}$  y  $x_{12}$  los determinados por difusión de luz para PMMA en ClBu de la referencia 3, y para PMMA en AcN y AcAm los obtenidos en esta memoria (apartado IV.7), obtenemos para  $(dT_c / dx_2)_0$  valores que son un orden de magnitud superiores a los experimentales.

Esta discrepancia es debida a que la dependencia de  $x_{13}$  con la temperatura determinada a través de la variación de  $[\eta] - T$  no es compatible con los resultados de separación de fases. La dependencia del parámetro de interacción con la temperatura es  $dx / dT = \psi_1 \theta / T^2$  y los valores de  $\psi_1$  obtenidos a través de medidas de viscosidad  $[\eta]$  son muy diferentes, de 5 a 10 veces inferiores, a los obtenidos desde  $T_c$ . Tal es el caso del PMMA atáctico en AcN<sup>11</sup>.

Sin embargo, como hemos visto antes, se obtienen resultados satisfactorios de  $(dT_c / dx_2)_0$  utilizando tanto para  $dx / dT$ , como para  $dx / dx_2$  los obtenidos por medidas de viscosidad. En resumen, la comparación propuesta por Horta<sup>47</sup> entre  $[\eta] - T$  y  $[\eta] - \phi$  conduce a una correcta predicción del descenso de  $T_c$  en mezclas cosolventes.

Hemos calculado los coeficientes de expansión,  $\alpha_n$ , de PMMA en función de la temperatura en AcN y ClBu utilizando la ecuación IV.10. Los resultados se dan en la Tabla IV.7.

TABLA IV.7 .- Coeficientes de expansión del PMMA en AcN y ClBu en función de la temperatura (muestra D).

| T/°C                   | 25    | 27    | 30    | 35    | 40    | 45    |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\alpha_{\eta}$ (AcN)  | 0,860 | -     | 0,891 | 0,917 | 0,947 | 0,978 |
| $\alpha_{\eta}$ (ClBu) | 0,951 | 0,909 | 0,926 | 0,963 | 0,994 | 1,026 |

Aplicando la relación de Kurata y Yamakawa<sup>43</sup>, ecuación IV.37, hemos transformado los coeficientes de expansión de viscosidad  $\alpha_{\eta}$

$$\alpha^{2,43} = \alpha_{\eta}^3 \quad (\text{IV.37})$$

Con estos valores de  $\alpha$  hemos obtenido  $\alpha^5 - \alpha^3$  que se ha representado frente a  $1 - \theta / T$  en la figura IV.11.

Para calcular el parámetro entrópico,  $\psi_1$ , hemos utilizado la ecuación de Flory modificada<sup>44</sup>

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{134}{105} Z \quad (\text{IV.38})$$

donde Z es el parámetro de volumen excluido

$$Z = (4 / 3^{3/2}) C_M \psi_1 (1 - \frac{\theta}{T}) R_v^{1/2} \quad (\text{IV.39})$$

y

$$C_M = 1,42 \cdot 10^{-24} \left( \frac{\bar{v}_3}{V} \right) \phi K_{\theta}^{-1} \quad (\text{IV.40})$$

siendo V el volumen molar del disolvente.

La pendiente de la recta tangente a la curva de la figura IV.11 en  $T = \theta$  es 4,0, y según las ecuaciones anteriores de

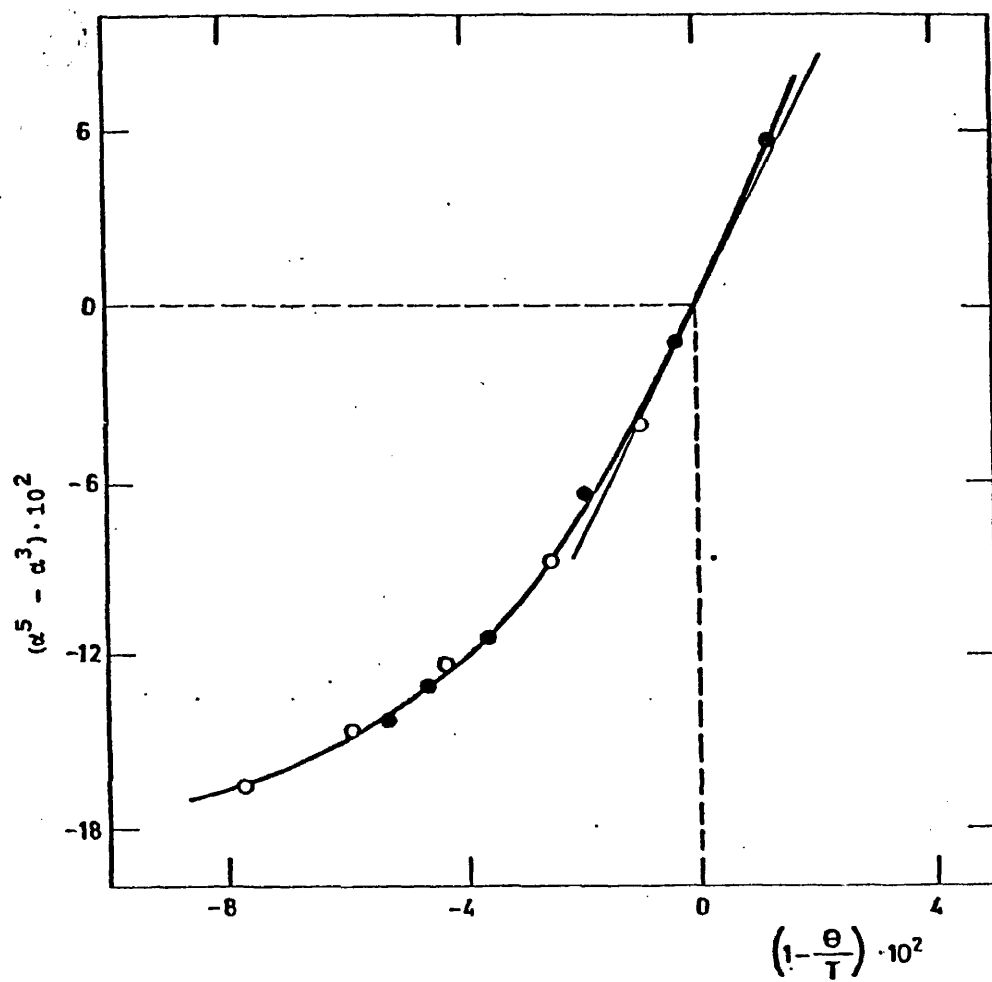


Figura IV.11.- Coeficientes de expansión en función de la temperatura para la muestra D de PMMA en AcN, (o) y en ClBu, (●).

be ser igual a  $0,98 C_M \psi_1 M^{1/2}$ . De esta forma obtenemos para el parámetro entrópico los valores

$$\psi_1 (\text{AcN}) = 0,121$$

$$\psi_1 (\text{ClBu}) = 0,259$$

#### IV.3.3.- Asociación en el PMMA

Hemos visto en las figuras IV.18 y IV.19 como  $K_S$  presenta una fuerte variación con la composición de la mezcla cosolvente y en la figura IV.21.b la variación de  $K_S$  en disolventes puros con la temperatura. Las constantes de Huggins como ya mencionamos en el Capítulo II son siempre mayores que  $K_S$ , como máximo un 30%.

Se ha mostrado<sup>6,45,46</sup> que  $K_H$  es función del volumen excluido, esperándose que tome valores entre 0,5 y 0,7 para ovillos aislados en condiciones theta, decreciendo estos valores monotonamente hasta 0,3 a medida que aumenta el volumen excluido. También se ha propuesto que en condiciones theta,  $K_S = 0,447$ <sup>47</sup>.

Los valores obtenidos en esta memoria para  $K_S$  y  $K_H$  son función del volumen excluido, decreciendo a medida que éste aumenta, bien sea por aumento de la temperatura, o por adición de cosolvente.

A temperaturas por debajo de  $\theta$ , las interacciones entre los segmentos de polímero son atractivas, esto no sólo da lugar a configuraciones compactas de los ovillos (contracción de los ovillos individuales), sino también a la interpenetración de los diferentes ovillos, aún a altas diluciones, antes de que aparezca la separación de fases<sup>48</sup>.

En los disolventes puros AcN, AcAm y ClBu ( $T < \theta$ ) y composiciones de mezcla próximas a ellas ( $\phi_1 \rightarrow 1$ ) en que estamos a 25°C por debajo de condiciones theta,  $K_S$  y  $K_H$  alcanzan valores elevados, superiores a 0,7. Se ha sugerido que estos valores son indicativos de asociación o agregación en el polímero<sup>49-51</sup>. La

formación de estructuras asociadas del PMMA en disolución ha sido detectada por una gran variedad de técnicas experimentales, viscosimetría, difusión de luz, RMN y temperaturas de separación de fases<sup>18,52-56</sup>.

La asociación del PMMA en disolventes puros es función de la tacticidad. Experimentos de RMN realizados en AcN deuterado muestran que la proporción de agregados a temperatura ambiente es mayor para el PMMA isotáctico que para el sindiotáctico<sup>52</sup>.

Los valores obtenidos para  $K_S$  en ClBu, en esta memoria, son superiores al valor encontrado,  $K_S = 0,34$ , para una muestra sindiotáctica de peso molecular  $M_w = 168.000$  en ClBu a  $35^\circ\text{C}$ <sup>18</sup>, esto indica una mayor tendencia a la asociación del polímero heterotáctico respecto al sindio. Así mismo, muestras del PMMA de tacticidad similar a las nuestras presentan un comportamiento anómalo en difusión de luz a  $25^\circ\text{C}$ , incluso en buenos disolventes como acetato de etilo, mientras que el polímero atáctico no presenta tal comportamiento, este hecho se ha atribuido a la presencia de asociación<sup>33,58</sup>.

La mayor tendencia a la asociación del polímero heterotáctico se ha interpretado en función de su estructura, casi estereorregular<sup>33</sup>. Se ha postulado que la predominante abundancia de secuencias mrrr encontradas en estas muestras<sup>59,60</sup> podrían dar lugar a estructuras asociadas similares al estereocomplejo<sup>33,60</sup> que se forma cuando se mezcla PMMA iso y sindiotáctico.<sup>57,61</sup> Para la formación del estereocomplejo es necesario una mínima longitud de secuencias estereorregulares, siendo por ejemplo en AcN a temperatura ambiente una secuencia mínima de 3 diadas r<sup>57</sup>, como la secuencia mrrr cumple tal condición, es posible que tal tipo de asociación se de en las cadenas heterotácticas<sup>3,58</sup>.

Esta tendencia a la asociación, relacionada con los altos valores de  $K_S$  en los disolventes puros, disminuye al aumentar la temperatura o por la acción cosolvente, siendo esta última mucho más efectiva. Así, el aumento de volumen excluido que provoca la cosolvente, en especial la mezcla AcN + ClBu, destruye la tendencia a la asociación, expandiendo los ovillos y alcanzando va-



lores de  $K_s = 0,3 - 0,4$  típicos de ovillos aislados en buenos disolventes, mientras que el aumento de la temperatura en un rango de  $20^\circ\text{C}$  sólo disminuye  $K_s$  a valores de  $0,6$  a  $0,9$ .

#### IV.4.- Comparación del comportamiento del PMMA en mezclas co-no-solventes y cosolventes.

En la figura III.21 mostramos la variación de la viscosidad intrínseca de la muestra B en la mezcla AcAm(1) + ClBu(2) y vimos como  $[\eta]$  para una composición dada era ligeramente superior al valor promedio de  $[\eta]$  en los disolventes puros. Para esta misma muestra en esta mezcla se ha determinado la temperatura de separación de fases,  $T_p$ , encontrando<sup>1</sup> un pequeño máximo en función de  $\phi_1$  a  $12^\circ\text{C}$  y  $\phi_1 \sim 0,2$  de ahí el carácter co-nosolvente de la mezcla,  $(dT_p / dx_1) > 0$ .

Hemos calculado a partir de los resultados de la Tabla III.10 las constantes  $K$  y  $a$  de Mark - Houwink, la dimensión sin perturbar,  $K_\theta$  y el parámetro de interacción polímero-disolvente,  $B$ , utilizando la extrapolación de Stockmayer-Fixman. Estos resultados, para la mezcla  $\phi_1 = 0,5$ , junto con los correspondientes a los disolventes puros se dan en la Tabla IV.8.

TABLA IV.8.- Dimensiones sin perturbar, parámetro de interacción  $B$ , y constantes de M-H para el sistema PMMA, + AcAm(1) + ClBu(2).

| $\phi_1$ | $K_\theta \cdot 10^2$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $B \cdot 10^{28}$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{mol}$ | $a$  | $K \cdot 10^2$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ |
|----------|--|---|------|---|
| 0        | 6,35   | -2,50   | 0,38 | 21  |
| 0,5      | 6,8  | -3,14   | 0,35 | 29  |
| 1        | 6,36   | -3,54   | 0,33 | 36  |

La acción de la mezcla co-nosolvente sobre las propiedades del PMMA es completamente diferente a la acción cosolvente que hemos estudiado antes. En primer lugar, en las mezclas co-solventes el valor de  $[\eta]$  llega a ser muy superior al alcanzado en los disolventes puros, mientras que en la mezcla co-nosolvente no se consigue superar prácticamente el valor encontrado en los disolventes puros, aunque  $\Delta[\eta]$  respecto al valor medio sea positivo no se encuentra un máximo en  $[\eta]$  en función de la composición de la mezcla. De nuevo creemos conveniente volver a mencionar que un máximo en  $[\eta]$  no indica que la mezcla sea cosolvente, si bien en las mezclas cosolventes se da tal comportamiento.

En la mezcla co-nosolvente nos encontramos por debajo de de condiciones theta ( $a < 0,5$ ,  $B < 0$ ) situación completamente diferente a la encontrada en las mezclas cosolventes en las que basta variar la composición de  $\phi_1 = 1$  a  $\phi_1 = 0,9$  para alcanzar las condiciones theta ( $a = 0,5$ ). La calidad termodinámica de la mezcla AcAm + ClBu es intermedia entre los componentes puros. Hemos visto cómo a través del valor de  $G^E > 0$  se podía justificar el gran aumento de la solvatación del polímero en las mezclas cosolventes desgraciadamente no conocemos el parámetro de interacción  $\chi_{12}$  de la mezcla AcAm + ClBu, y como ya hemos mencionado no es posible determinarlo con las técnicas experimentales a nuestro alcance, por ser ambos líquidos isorrefractivos.

Se ha sugerido<sup>62</sup> que esta mezcla podría tener  $G^E < 0$ .<sup>62</sup> Ya que los parámetros de solubilidad,  $\delta$ , de ambos líquidos AcAm y ClBu son muy parecidos, 17,3 y 17,4 (J cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup>, respectivamente<sup>63</sup> parece razonable esperar que los efectos endotérmicos sean muy pequeños, y en ausencia de interacciones endotérmicas la diferencia de tamaño entre los componentes conduciría a una entropía positiva y  $G^E < 0$ . Esta interacción favorable entre los dos líquidos, es el argumento utilizado para explicar el carácter co-nosolvente de la mezcla<sup>62</sup>, es decir  $(dT_p / dx_2) > 0$ .

Nuestros resultados  $\Delta[\eta] > 0$  y  $\Delta B \sim 0$  sugerirían en principio  $\chi_{12} > 0$  de acuerdo con la idea de que el incremento en la solvatación de una macromolécula en una mezcla de disolventes viene determinada por la interacción entre los componentes de la -

mezcla. La descripción termodinámica de sistemas ternarios polímero + disolvente(1) + disolvente(2) en base a la teoría de red de Flory-Huggins<sup>64</sup> en la que

$$\Delta[\eta] \propto \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (\text{IV.41})$$

no resulta adecuada conduciendo a la sobreestimación de la solvatación, y se ha corregido introduciendo un parámetro ternario,  $\chi_T$ <sup>65,66</sup> cuyo efecto sería el de disminuir la influencia de  $\chi_{12}$ , de esta forma

$$\Delta[\eta] \propto \phi_1 \phi_2 (\chi_{12} - \chi_T) \quad (\text{IV.42})$$

lo que equivale a sustituir  $\chi_{12}$  por un parámetro de interacción efectivo  $\chi_{12}^{\text{ef.}}$  menor que  $\chi_{12}$ , y que representaría la interacción entre los líquidos de la mezcla cuando están en presencia de polímero.

El comportamiento de la mezcla co-nosolvente podría ser justificado a través de este parámetro ternario, así si la mezcla binaria tuviese  $\chi_{12} < 0$ , en disoluciones concentradas de polímero en estas mezclas en que la distribución es uniforme,  $\chi_{12} \sim \chi_{12}^{\text{ef.}}$  lo que explicaría el aumento de  $T_p$ , en disoluciones diluidas en que se determina la viscosidad, la disolución no presenta una distribución homogénea, encontrando zonas en que la densidad de polímero es apreciable, y zonas en que sólo hay disolvente, podemos pensar pues que en estas condiciones  $\chi_{12} \neq \chi_{12}^{\text{ef.}}$  y bastaría con que  $\chi_T < 0$  y  $|\chi_{12}| < 2|\chi_T|$  para poder explicar el aumento de  $[\eta]$ .

Así es posible que el mecanismo que da lugar al efecto co-nosolvente ocurra a partir de un valor determinado de la concentración.

Podemos concluir que el hecho de que una mezcla sea co-nosolvente, es decir, que presente un máximo en la curva  $T_p - \phi_1$  no implica que a una temperatura dada  $[\eta]$  del polímero en la mezcla deba ser inferior a la obtenida en los disolventes puros

y que un  $\Delta[\eta]$  positivo no determina el carácter cosolvente de un sistema.

#### IV.5.- Límite del régimen diluido del PMMA en buenos y malos disolventes. Concentración de solapamiento.

Las propiedades físicas de disoluciones diluidas de polímeros varían con la concentración,  $c$ , de una forma simple, pudiendo extrapolarse linealmente a dilución infinita<sup>1</sup>. Esta extrapolación proporciona propiedades límite características de la macromoléculas aisladas ( $[\eta]$ ,  $\bar{M}_w$ , etc) y sus pendientes reflejan las interacciones entre ellas (segundo coeficiente del virial, - constantes de Huggins, etc.)<sup>1</sup>.

Cuando aumenta la concentración se llega a alcanzar un valor crítico,  $c'$ , a partir del que la dependencia de la propiedad observada con  $c$  se desvía de la simple relación lineal. Esta concentración marca el tránsito entre dos regímenes en que las propiedades físicas de la disolución obedecen leyes diferentes.

Se define una concentración,  $c^*$ ,<sup>67</sup> en que los ovillos macromoleculares empiezan a solapar, es decir, entran en contacto unos con otros. A concentraciones mayores que  $c^*$  el solapamiento entre los ovillos se hace más extenso, llegando incluso a entrecruzarse las cadenas de polímero, hasta que a una cierta concentración crítica  $c^+$  la disolución alcanza una distribución uniforme de segmentos de polímero, aún manteniendo una gran proporción de disolvente, éste es el régimen semidiluido. Desde  $c^*$  hasta  $c^+$  se extiende una región de transición entre los regímenes diluido y semidiluido.

En el apartado III.3.1 dimos los valores de  $c'$  correspondientes a aquella concentración en que las representaciones de Huggins dejaban de ser lineales para pasar a una dependencia más compleja. En este apartado vamos a analizar la probable relación entre  $c'$  y las concentraciones límite definidas anteriormente.

La teoría predice una variación de  $c^+$  con el valor cuadrático medio del radio de giro  $\langle s^2 \rangle$ <sup>69</sup>.

$$c^+ = \frac{M}{K N_A \langle s^2 \rangle^{3/2}} \quad (\text{IV.43})$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $K$  una constante numérica cuyo valor depende del modelo y de la propiedad observada, y  $M$  es el peso molecular.

En buenos disolventes  $\langle s^2 \rangle \propto M^{6/5}$  luego la dependencia de  $c^+$  con  $M$  es del tipo  $c^+ \propto M^{-0,8}$ .

Hemos encontrado para el PMMA en benceno y cloroformo una dependencia de  $c'$  con  $\bar{M}_w$  (ver Tabla III.10) según la cual  $c'$  decrece al aumentar  $\bar{M}_w$ . En la figura IV.12 mostramos la representación de  $\log c'$  frente a  $\log \bar{M}_w$  en estos buenos disolventes del PMMA. La relación encontrada es  $c' \propto M^{0,4}$ , que no corresponde a la esperada para  $c^+$ .

La concentración  $c^*$  puede evaluarse a través de modelos teóricos basados en consideraciones geométricas. Si se asemejan los ovillos macromoleculares en disolución a esferas impenetrables con un volumen hidrodinámico determinado por  $[\eta]$  se deduce la relación<sup>67,70,71</sup>

$$c^* \propto [\eta]^{-1} \quad (\text{IV.44})$$

por lo que  $c^* [\eta]$  debería ser una constante independiente del peso molecular y de la calidad del disolvente.

Hemos calculado  $c' \cdot [\eta]$  para las muestras de PMMA estudiadas en cloroformo, benceno, AcN y ClBu. En la figura IV.13 se puede ver como  $c' \cdot [\eta]$  no permanece constante, para un disolvente dado aumenta cuando aumenta el peso molecular del polímero, y para un peso molecular dado es menor en malos disolventes que en buenos.

Si las macromoléculas en disolución son ovillos flexibles de forma esférica, el cálculo de la concentración a la que se produce un empaquetamiento compacto de tales esferas conduce<sup>67</sup> al resultado  $c' \cdot [\eta] = 0,48$ , de nuestros resultados, como se pue-

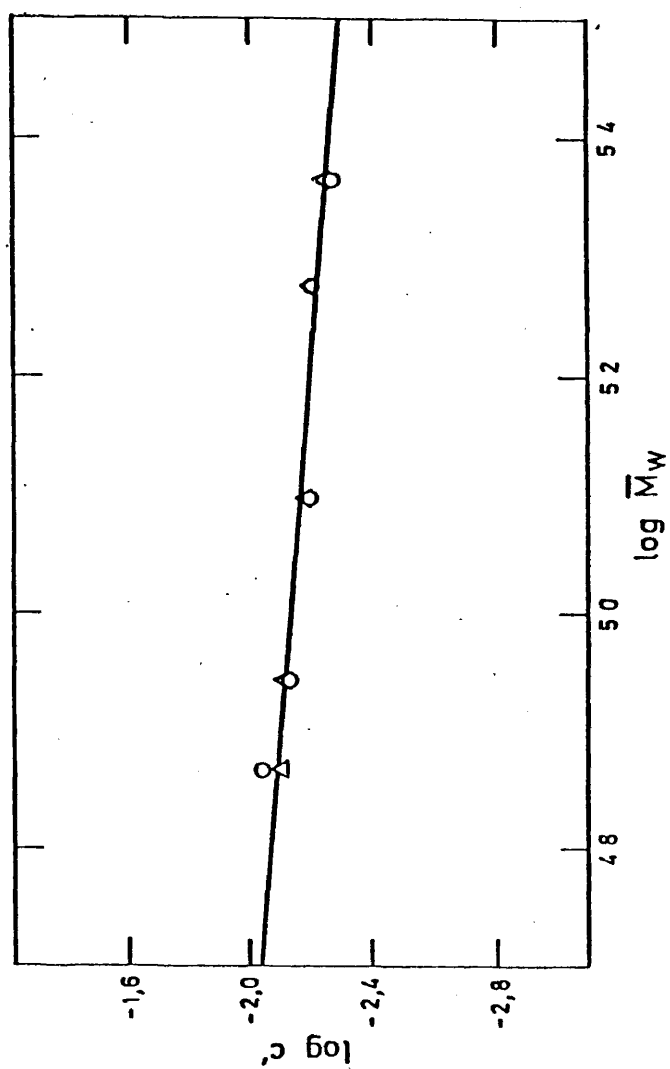


Figura IV.12.- Variación de  $c'$  con el peso molecular en cloroformo, (O), y en benceno, ( $\Delta$ ).

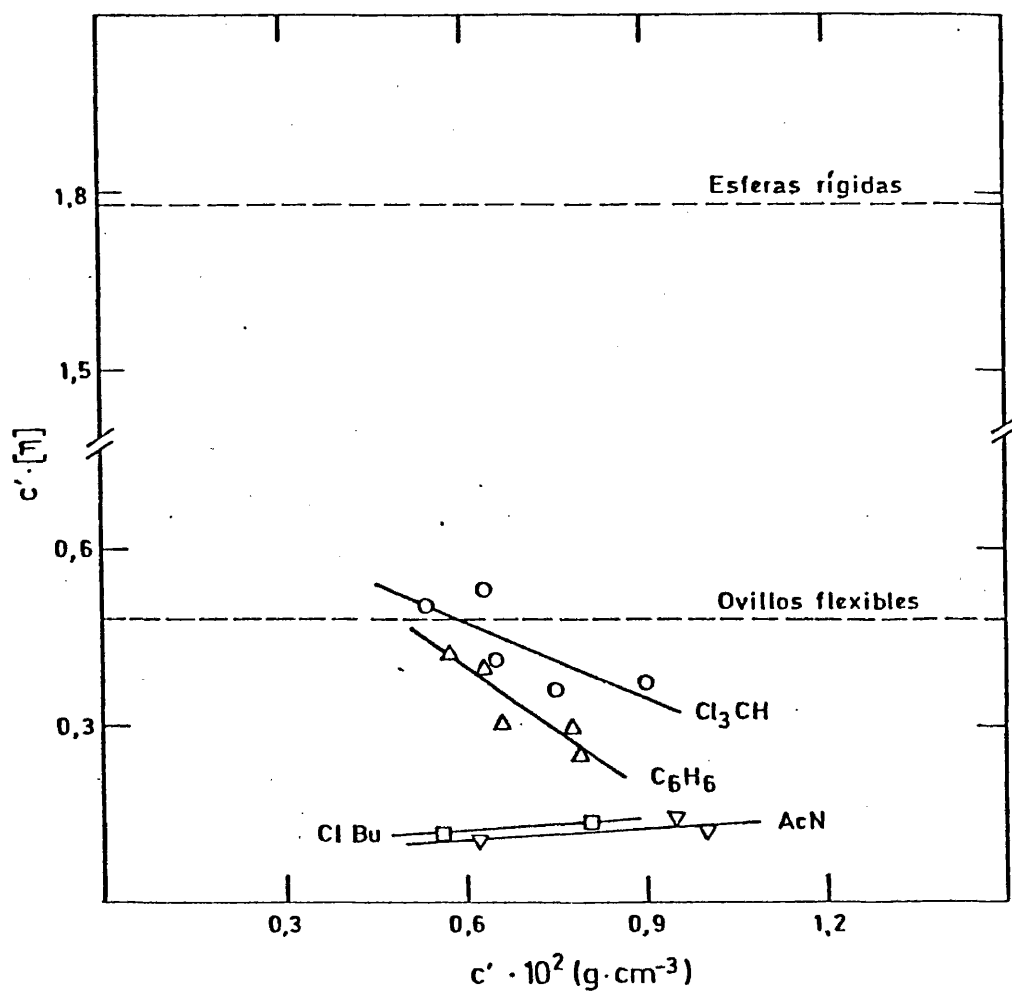


Figura IV.13.~ Valores experimentales de  $c'[\eta]$  determinados en cloroformo, (o), benceno, ( $\Delta$ ), ClBu, ( $\square$ ), y AcN, ( $\nabla$ ). Comparación con los valores teóricos para ovillos flexibles y esferas rígidas.

de ver en la figura IV.13, sólo se ajustan a este modelo los correspondientes a los pesos moleculares mayores en buenos disolventes. En malos disolventes  $c'[\eta]$  toma valores muy bajos, del orden de 0,10 - 0,15. Hemos visto en los apartados anteriores como el PMMA a 25°C en AcN y ClBu se encontraba por debajo de su temperatura theta, las macromoléculas en estos disolventes presentaban configuraciones compactas ( $\alpha \ll 1$ ) y podría pensarse que quizás su comportamiento sea más parecido al de esferas rígidas, sin embargo los cálculos de empaquetamiento compacto de esferas rígidas conducen al resultado<sup>67</sup>  $c^*[\eta] = 1,78$ , y este valor es mucho más elevado aún que el obtenido en buenos disolventes para  $c'[\eta]$ , por lo tanto la configuración más compacta de las macromoléculas en malos disolventes no explica los valores tan bajos obtenidos para  $c'[\eta]$ .

Si aceptamos que en buenos disolventes  $c'$  es la concentración de solapamiento  $c^*$ , dada la proximidad entre los valores experimentales de  $c'[\eta]$  y los teóricos de  $c^*[\eta]$ , podríamos explicar los valores más pequeños de  $c'[\eta]$  en malos disolventes considerando que en ellos ( $T < \theta$ ) las interacciones polímero-polímero son favorables, y ésto no sólo se manifiesta en un estado más compacto del ovillo, sino en una mayor interacción entre ovillos, indicando el valor de  $c'[\eta]$  que la interacción entre ovillos tiene lugar antes que el empaquetamiento compacto de los mismos. A distancias mayores que la suma geométrica de los radios los ovillos interaccionan y modifican la dependencia de  $\eta$  con  $c$ , alcanzando un valor de  $c'$  menor que el esperado para un simple solapamiento geométrico.

Un razonamiento similar se ha utilizado para explicar la concentración de solapamiento del PMMA en benceno, encontrada para una muestra de peso molecular 162.000 por medidas de coeficiente de difusión, y que resultó ser  $c^+ = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$ .<sup>72</sup> Cabe señalar que este valor es del orden de los encontrados en este trabajo para muestras de peso molecular similar. El argumento utilizado para explicar el bajo valor encontrado para  $c^+$  es que el tamaño geométrico definido por el radio de la esfera equivalente es una magnitud estadística, debido a las fluctuaciones de seg-



mentos en la cadena, algunas de estos pueden salir fuera del volumen definido por este radio e interaccionar con segmentos de otra cadena, es decir producir entrecruzamientos que conducirían a un valor de  $c'$  menor que el correspondiente al empaquetamiento puramente geométrico. Este argumento parece mucho más aceptable para malos disolventes ( $T < \theta$ ) por ser las interacciones polímero - polímero atractivas. Los segmentos que salgan fuera del volumen definido por el radio de la esfera equivalente interaccionarán favorablemente con los segmentos de los ovillos vecinos aún a distancias de separación entre ovillos grandes, y esto - explicaría que  $c'$  sea menor que la esperada para el solapamiento geométrico, y que las diferencias en malos disolventes sean más acusadas que en buenos.

Como ya explicamos en el apartado anterior en estos - disolventes el PMMA presenta valores altos de  $K_S > 1$ , y mucho - mayores de  $K_H \sim 2$  lo que es indicativo de asociación en el polímero, cabría pensar pues si es ésta la causa principal de la aparición de la concentración límite  $c'$ ; sin embargo, en cloroformo hemos encontrado un comportamiento similar, es decir, una desviación de la linealidad de las extrapolaciones, y en este disolvente se ha mostrado a través de experimentos de RMN<sup>54,57</sup> que tanto el PMMA isotáctico como sindiotáctico no presentan signos de asociación (formación del estereocomplejo), por lo tanto las interacciones que dan lugar a la desviación de la linealidad son de un tipo más general, si bien la asociación del polímero puede afectar a la exacta localización de  $c'$ .

En la figura IV.14 mostramos los valores determinados de  $c'$  y  $c' \cdot [\eta]$  para la muestra C de PMMA en la mezcla cosolvente AcN + ClBu en función de la fracción en volumen de AcN,  $\phi_1$ . Vemos como  $c' \cdot [\eta]$  alcanza a composiciones intermedias de mezcla valores similares a los encontrados en benceno y cloroformo, este comportamiento era esperado, pues hemos visto que en estas composiciones la calidad termodinámica de la mezcla es típica de buenos disolventes. Si el efecto producido por la mezcla cosolvente fuera solamente la expansión del ovillo, entonces  $c'$  debería decrecer cuando  $[\eta]$  crece ( $c' \propto [\eta]^{-1}$ ) y el máximo en  $[\eta]$  debería

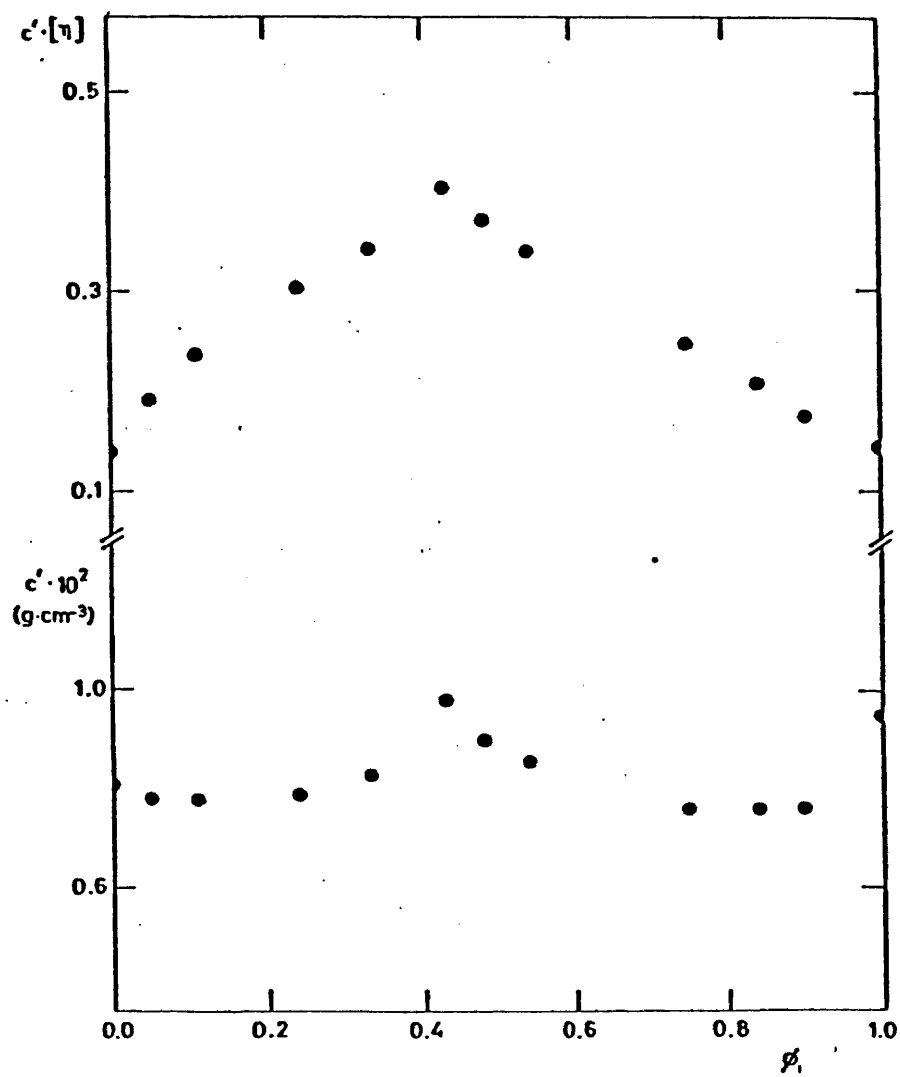


Figura IV.14.- Valores de  $c'$  y  $c'[\eta]$  en la mezcla cosolvente AcN + ClBu.

corresponder con un mínimo en  $c'$ , sin embargo la situación encontrada es la inversa.

Como hemos visto la acción cosolvente no sólo produce la expansión del ovillo macromolecular, sino que destruye la asociación entre ovillos y esto hace que los valores de  $c'$  encontrados en las mejores mezclas sean superiores a los esperados.

#### IV.6.- Predicción de la solvatación total y adsorción preferencial en el sistema cosolvente PMMA + AcN + AcAm a través de las teorías termodinámicas.

La existencia de inversión en la adsorción preferencial  $\lambda$ , ha sido asociada al efecto cosolvente<sup>73</sup>, considerando que dicha inversión se produciría en la composición de mezcla que es más compatible para el polímero, a otras composiciones, el polímero tiende a estar rodeado de dicha mezcla, ésto se consigue - adsorbiendo preferencialmente el componente deficitario en la mezcla binaria. Ya ha sido sugerido que tal relación no es correcta<sup>3</sup>, pues se ha encontrado inversión en  $\lambda$  en mezclas disolvente + precipitante (PMMA + benceno + metanol)<sup>74</sup>. Si bien en las mezclas cosolventes se espera una forma sinusoidal para la función  $\lambda(\phi_1)$  con un punto de inversión localizado en la composición de mezcla de mejor calidad termodinámica, máximo  $A_2$ , un ejemplo de tal comportamiento lo presenta la mezcla AcN(1) + ClBu(2), cosolvente del PMMA<sup>3</sup>, con adsorción preferencial de ambos componentes en las zonas en que son deficitarios en la composición global de la mezcla y con inversión en  $\lambda$  coincidente con el máximo de  $Y$ .

En los resultados de difusión de luz dados en el Capítulo III para el sistema PMMA(3) + AcN(1) + AcAm(2) hemos visto como la solvatación total presentaba un máximo a  $\phi_1 \sim 0,5$  concordante con los resultados de viscosidad intrínseca, mientras que se encuentra una apreciable adsorción preferencial del AcN a  $\phi_1 < 0,8$ , y en las zonas de composición  $\phi_1 > 0,8$  hay una pequeñísima adsorción preferencial del AcAm. Cuando  $\phi_1 = 0,5$  que sería la mezcla de mejor calidad termodinámica,  $\lambda$  no se anula, se adsorbe preferencialmente el AcN, siendo la composición de la mezcla en

la vecindad de la mezcla  $\phi_1' \sim 0,5$  (ver Tabla III.20), estando muy desplazado el máximo en  $Y$  ( $\phi_1 = 0,5$ ) de la inversión en  $\lambda$  ( $\phi_1 = 0,8$ ). En otras mezclas cosolventes, por ejemplo poliestireno + acetona + metilciclohexano,<sup>75</sup> se han encontrado desplazamientos entre el máximo de  $A_2$  y la inversión en  $\lambda_1$ , pero no tan acusados como en PMMA + AcN + AcAm.

Recientemente se ha mostrado que las condiciones necesarias para la existencia de cosolencia e inversión en  $\lambda$  no son equivalentes. El sistema PMMA + AcN + AcAm es cosolvente porque las temperaturas críticas (UCST) del polímero en la mezcla son inferiores a las correspondientes en los disolventes puros<sup>76</sup>. Este comportamiento puede predecir, con ayuda de la termodinámica<sup>33,42</sup> la condición de cosolencia, es decir,  $(dT_c / d\phi_1)_{\phi_1=1} > 0$  viene dada en función de los parámetros de interacción binarios  $\chi_{ij}$ <sup>42</sup>

$$\chi_{j3} - \chi_{i3} + (V_j / V_i) \chi_{ij} > 0 \quad \text{a } T_{ci} \quad (\text{IV.45})$$

donde  $T_{ci}$  es  $T_c$  a  $\phi_1 = 1$ .

Como veremos posteriormente  $\chi_{13}$  es similar a  $\chi_{23}$  y  $\chi_{12} \gg |\chi_{13} - \chi_{23}|$  todos a 25°C, con lo que se cumpliría la condición dada por la expresión (IV.45). Es decir, la interacción desfavorable entre los dos líquidos es suficiente para compensar su diferente afinidad por el polímero.

La termodinámica, como veremos más adelante, también puede predecir el desplazamiento entre el máximo de  $Y$  y la inversión en la adsorción preferencial, así como la insignificante adsorción preferencial del AcAm.

Según las teorías termodinámicas<sup>77,78</sup> sólo se espera que el máximo en  $Y$  coincida con la inversión en  $\lambda$  si los volúmenes molares de los componentes de la mezcla binaria son similares,  $V_1 = V_2$ , y en nuestro caso el volumen molar de AcAm es casi el triple que el del AcN,  $1 = V_1 / V_2 = 0,354$ . En la mezcla cosolvente AcN + ClBu<sup>3</sup> el máximo en  $Y$  y la inversión en  $\lambda$  son prác

ticamente coincidentes, si bien la diferencia de volúmenes molares es considerable  $l = V_1 / V_2 = 0,50$ , se ha explicado esta concordancia<sup>3</sup> en función de los altos valores de  $\chi_{12}$  en dicha mezcla, en la mezcla AcN + AcAm  $\chi_{12}$  (que será calculado más tarde) es menor que los correspondientes a AcN + ClBu y no puede compensar la gran diferencia de volúmenes molares y de ahí el desplazamiento encontrado.

La aparición de un máximo en  $Y$  e inversión en  $\lambda$  vienen favorecidas por valores absolutos bajos de  $(1-l)$  y  $|\chi_{13} - l\chi_{23}|$  o su mutua compensación y por valores altos de  $\chi_{12}$ . Hemos calculado  $\chi_{13}$  a través de los resultados dados en la Tabla III.19 utilizando la expresión<sup>3</sup>.

$$\chi_{13} = 1/2 - (V_i / V_1) Y \quad (\phi_i = 1) \quad (IV.46)$$

Los valores encontrados son  $\chi_{13} = 0,508$  y  $\chi_{23} = 0,517$ , de forma que  $|1-l| = 0,646$  y  $|\chi_{13} - l\chi_{23}| = 0,325$ , mientras que para PMMA + AcN + ClBu se tiene:  $|1-l| = 0,497$  y  $|\chi_{13} - l\chi_{23}| = 0,244$ , siendo además  $\chi_{12}$  (AcN + ClBu)  $>$   $\chi_{12}$  (AcN + AcAm), por lo que cabe esperar una mayor solvatación total en AcN + ClBu, y más favorecida la inversión que en AcN + AcAm, lo que es concordante con los resultados experimentales.

La adsorción preferencial prácticamente nula del AcAm viene determinada porque los valores de  $\chi_{12}$  que son decrecientes con el aumento de  $\phi_1$ , y no son lo suficientemente altos para compensar el término  $|1-l|$ .

#### IV.6.2.- Teorías termodinámicas.

Las funciones  $\lambda$  e  $Y$  pueden ser obtenidas a través de las condiciones de equilibrio del ovillo hinchado en un disolvente binario

$$\lambda = -\bar{v}_3 M_{13} / M_{11} \quad (IV.47)$$

$$Y = \frac{V_1}{2RT} [M_{33} - M_{11} \left(\frac{\lambda}{v_3}\right)^2] \quad (\text{IV.48})$$

donde los términos  $M_{ij}$  son las segundas derivadas de la función Gibbs de mezcla,  $\Delta G_M$  introducidas por Pouchly y col.<sup>66</sup>.

Esta función  $G_M$  puede expresarse bien en términos de la teoría de red de Flory-Huggins, o bien según la teoría de Prigogine-Flory-Patterson<sup>79,80</sup> en que se abandona el modelo de red rígida y se tienen en cuenta las diferencias de volumen libre entre polímero y disolvente, y considera que las interacciones tienen lugar en las superficies moleculares. Según la teoría que se utilice para la descripción de la disolución se obtienen diferentes expresiones de  $\lambda$  e  $Y$ .

La teoría clásica de Flory-Huggins conduce, para la adsorción preferencial a la expresión<sup>65</sup>

$$\lambda = - \phi_1 \phi_2 v_3 \frac{1 - 1 + \chi_{13} - 1 \chi_{23} + \chi_{12} (\phi_1 - \phi_2)}{1 \phi_1 + \phi_2 - 2 \chi_{12} \phi_1 \phi_2} \quad (\text{IV.49})$$

y para la solvatación total en la aproximación de líquido único, es decir, considerando nulo el segundo término entre paréntesis de la ecuación IV.48 se tiene<sup>64</sup>

$$Y = \phi_1 Y_{13} - \phi_2 Y_{23} + \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (\text{IV.50})$$

donde  $Y_{13}$  es el valor de  $Y$  para  $\phi_1 = 1$ .

Se ha calculado  $\chi_{12}$  a través de los resultados experimentales de  $G^E$  (ver Tabla III.3) utilizando la expresión

$$\chi_{12} = (x_1 \phi_2)^{-1} \left( \frac{G^E}{RT} + x_1 \ln \frac{x_1}{\phi_1} + x_2 \ln \frac{x_2}{\phi_2} \right) \quad (\text{IV.51})$$

En la figura IV.15 se representa la variación de  $\chi_{12}$

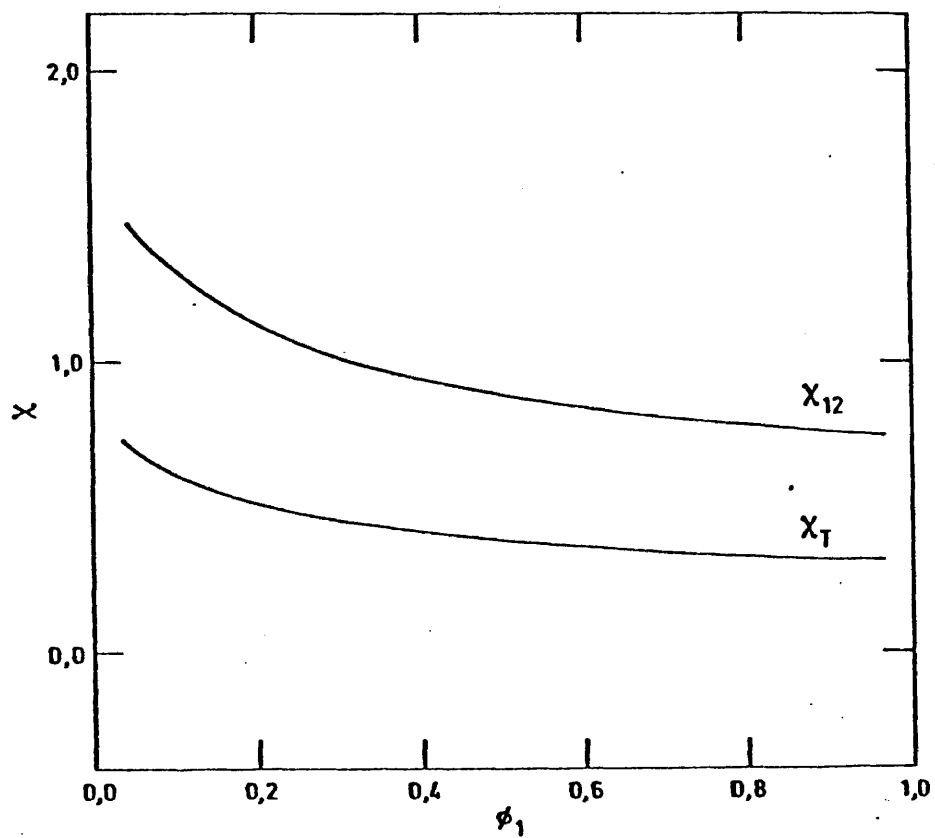


Figura IV.15.- Parámetros de interacción a 25°C en función de la composición de la mezcla.  $\chi_{12}$  parámetro de interacción binario de la mezcla AcN + AcAm.  $\chi_t$  parámetro de interacción ternario para el sistema cosolvente PMMA + AcN + ClBu.

con  $\phi_1$ . Con estos valores de  $\chi_{12}$  y los de  $Y_{13}$  dados en la Tabla III.19 se ha obtenido la solvatación total y preferencial de las fórmulas IV.50 y IV.49, respectivamente, encontrando que la teoría de Flory-Huggins en la aproximación de líquido único conduce a valores de  $Y$  diez veces superiores a los experimentales, presentando un máximo,  $Y = 0,221$ , a  $\phi_1 = 0,4$  que tampoco concuerda con el máximo experimental de  $Y$  ( $\phi_1 = 0,5$ ). Los valores predichos para  $\lambda$  son del mismo orden de magnitud que los experimentales, como se puede ver en la figura IV.16 en que se representa  $\lambda$  calculado y  $\lambda$  experimental en función de  $\phi_1$ . En concordancia con los resultados experimentales se prevee una apreciable adsorción preferencial de AcN para  $\phi_1 < 0,7$  y menor adsorción preferencial de AcAm para  $\phi_1 > 0,7$ , la inversión queda localizada a  $\phi_1 = 0,7$  que no concuerda con el valor experimental. La descripción del sistema es por tanto sólo cualitativa. No es sorprendente la mala predicción de  $Y$ , pues la teoría de Flory-Huggins sobreestima la cantidad de disolvente que interacciona con el polímero, sin embargo la predicción de  $\lambda$  es más aceptable.

Puesto que el máximo de  $Y$  no concuerda con la inversión en  $\lambda$ , cabría esperar que si se tuviera en cuenta la contribución de  $\lambda$  en  $Y$ ; el máximo de  $Y$  calculado coincidiera con el experimental, por ello se ha calculado la adsorción total en base a la teoría de Flory-Huggins pero sin hacer la aproximación de líquido único<sup>81</sup>

$$Y = Y_{13}\phi_1 + Y_{23}\phi_2 + \phi_1\phi_2\chi_{12} - \phi_1\phi_2 \frac{1 - 1 + \chi_{13}^1 + (\phi_1 - \phi_2)\chi_{12}}{2(1\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_1\phi_2\chi_{12})} \quad (IV.52)$$

La adsorción preferencial disminuye  $Y$ , y desplaza el máximo que en este caso se encuentra a  $\phi_1 = 0,6$  con  $Y = 0,185$ , lo que sigue siendo una mala descripción del sistema.

En el caso de polímeros en mezclas de disolventes la teoría de Flory-Huggins ha sido corregida introduciendo un parámetro ternario,  $\chi_T$ , que se ha sugerido que representa el cambio en la interacción entre los dos líquidos cuando están en presen-



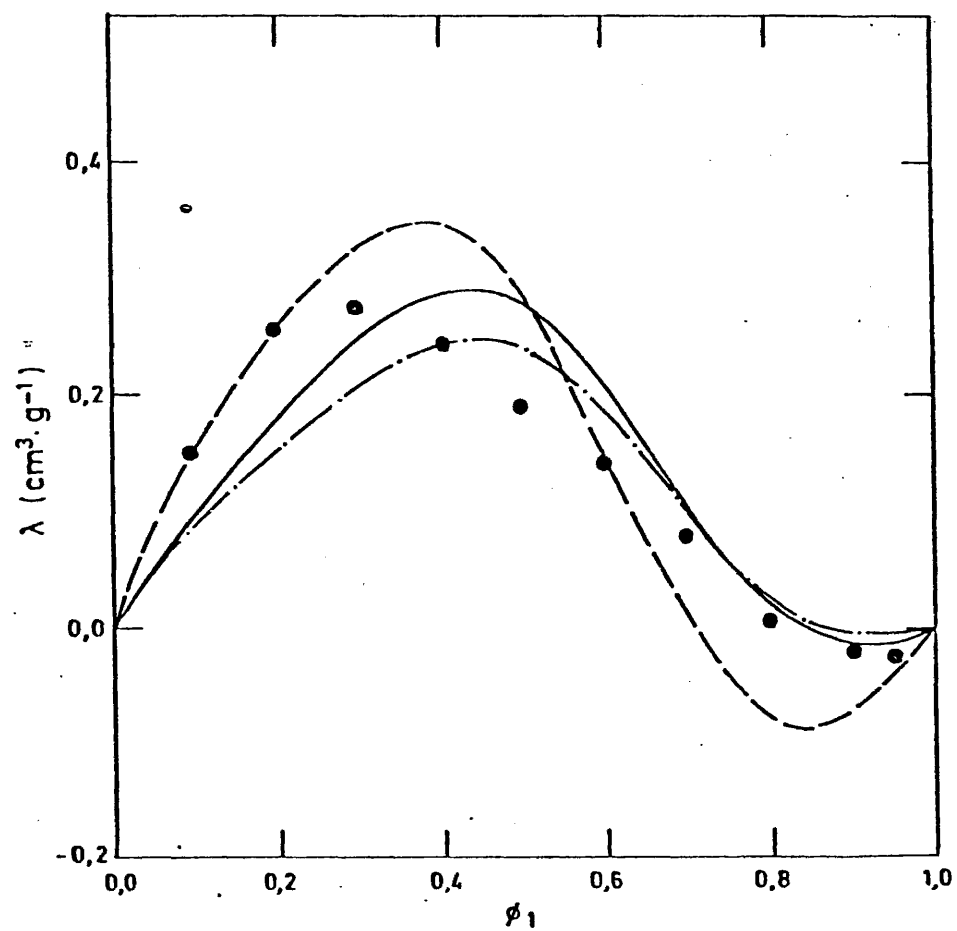


Figura IV.16.- Coeficiente de adsorción preferencial para el sistema cosolvente PMMA + AcN + AcAm a 25°C.  
Experimental, ( $\bullet$ ); F-H con  $\chi_T = 0$ , (---); F-H con  $\chi_T$  dado en Fig. IV.15, (—); P-F-P con  $s = 0,504$ , (-.-).

cia de polímero<sup>65</sup> de esta forma se tiene

$$\lambda' = -\phi_1 \phi_2 \bar{v}_3 \frac{1 - 1 + \chi_{13} - 1\chi_{23} + (\chi_{12} - \chi_T) \phi_1 \phi_2}{1\phi_1 + \phi_2 - 2 \chi_{12} \phi_1 \phi_2} \quad (\text{IV.53})$$

$$Y = \phi_1 Y_{13} + \phi_2 Y_{23} + \phi_1 \phi_2 (\chi_{12} - 2\chi_T) \quad (\text{IV.54})$$

Pouchlý<sup>82</sup> ha interpretado la necesidad de introducir un parámetro ternario debido al efecto de no azar. En general no existe una forma teórica para calcular  $\chi_T$  y se considera como un parámetro ajustable.

Hemos calculado  $\chi_T$  haciendo coincidir los valores experimentales de  $Y$  con los dados por la fórmula (IV.54). En la figura IV.15 se muestran estos resultados de  $\chi_T$  en función de  $\phi_1$ . Con estos valores se ha calculado la adsorción preferencial a través de la ecuación IV.53 cuya representación se da en la figura IV.16.

La predicción de  $\lambda$  es más aceptable que la dada por Flory-Huggins con  $\chi_T = 0$ , en especial a composiciones ricas en AcN, localizando bien la zona de inversión y describiendo correctamente la pequeña adsorción preferencial del AcAm, si bien el máximo de  $\lambda$  está desplazado respecto a los valores experimentales.

Podemos concluir que el uso del parámetro ternario en la teoría de Flory-Huggins no ajusta de forma totalmente satisfactoria los resultados de  $Y$  y  $\lambda$  simultáneamente.

Utilizando el formalismo de Prigogine-Flory-Patterson se ha obtenido para  $Y$  en la aproximación de líquido único la expresión

$$Y = \phi_1 Y_{13} + \phi_2 Y_{23} + \phi_1 \phi_2 (s^2 - s\alpha - \alpha') (\bar{v}_1 / \bar{v}_3)^3 \epsilon_{12} \quad (\text{IV.55})$$

y para la adsorción preferencial<sup>84</sup>

$$\lambda = -\bar{v}_3 (\bar{v}_1 / \bar{v}_3) \phi_1 \phi_2 \frac{1 - 1 + s(\epsilon_{13} - 1\epsilon_{23}) + (s - \alpha)\epsilon_{12}(\phi_1 - \phi_2)}{1\phi_1 + \phi_2 - 2\epsilon_{12}\phi_1\phi_2} \quad (\text{IV.56})$$

donde

$$\alpha = \alpha_1 T (P_3^* / P_1^*) (1 - T_1^* / T_3^*) \quad (\text{IV.57})$$

$$\alpha' = P_3^* / P_1^* \quad (\text{IV.58})$$

$$s = s_3 / s_1 \quad (\text{IV.59})$$

siendo  $\bar{v}_i$  los volúmenes reducidos,  $s_i$  es la relación superficie volumen,  $P_i^*$  y  $T_i^*$  la presión y temperaturas características ya definidas en el Capítulo III,  $\alpha_i$  el coeficiente de expansión térmica, el subíndice 1 se refiere al disolvente y el 3 al polímero. Los parámetros de interacción  $\epsilon_{ij}$  están definidos como  $\epsilon_{ij} = -(U_i / RT) X_{ij} / P_i^{*2}$ , siendo  $U_i$  la energía configuracional,  $X_{ij}$  los parámetros de interacción binarios de la teoría de Flory.

Estas ecuaciones se obtienen bajo la simplificación de que las diferencias entre las relaciones superficie volumen, y los volúmenes reducidos en los dos líquidos que forman la mezcla de disolventes son despreciables, pudiendo pues utilizar  $\epsilon_{12} = \chi_{12}$ . Sin embargo los parámetros  $\epsilon_{13}$  no se pueden considerar iguales a  $\chi_{13}$  por ello utilizamos la expresión propuesta por Horta<sup>84</sup> que tiene en cuenta este hecho

$$\lambda = -\bar{v}_3 \phi_1 \phi_2 \frac{H'(1-1) + H^{-1}(\chi_{13} - 1\chi_{23}) + H\chi_{12}(\phi_1 - \phi_2)}{1\phi_1 + \phi_2 - 2\chi_{12}\phi_1\phi_2} \quad (\text{IV.60})$$

$$H' = (\bar{v}_1 / \bar{v}_3) \{1 - [1 - (\bar{v}_3 / \bar{v}_1)^2] / 2(s - \alpha)\} \quad (\text{IV.61})$$

$$H = (\bar{v}_1 / \bar{v}_2) (s - \alpha) \quad (\text{IV.62})$$

Hemos tomado para el disolvente los valores medios de  $P_1^*$ ,  $T_1^*$ ,  $\alpha_1$ ,  $s_1$  y  $\bar{v}_1$  considerando de esta forma la mezcla de líquidos de propiedades intermedias a las de los componentes. A través de los valores de la Tabla III.7 tenemos:  $P_1^* = 651 \text{ Jcm}^{-3}$ ,  $T_1^* = 4578 \text{ K}$ ,  $\alpha_1 = 1,301 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $s_1 = 1,051 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{v}_1 = 1,3062$

Para el PMMA se han tomado los valores dados en la referencia 3:  $V_3 = 1,153$ ,  $T_3^* = 7380 \text{ K}$ ,  $V_3^* = 73,0 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ,  $P_3^* = 455 \text{ J cm}^{-3}$ , y  $s_3 = 0,53 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ , que ha sido evaluado<sup>3</sup> suponiendo la cadena de polímero como un cilindro de eje central la línea que une los carbonos  $C^\alpha$  y utilizando  $V_3^*$  como volumen del cilindro.

Con estos valores se tiene:  $s = 0,504$ ,  $\alpha = 0,1029$  y  $\alpha' = 0,0710$ . Los resultados obtenidos para  $Y$  y  $\lambda$  a través de las expresiones IV.55 y IV.60 se dan en las figuras IV.16 y IV.17. La predicción de la adsorción preferencial es similar a la obtenida a través de la teoría de Flory-Huggins con  $\chi_T$  ajustable, mientras que para la solvatación total se obtienen valores que son del mismo orden de magnitud que los resultados experimentales, es de destacar que en la zona de composiciones próximas al AcN en que  $\lambda \sim 0$  la predicción de  $Y$  es totalmente satisfactoria quizás el utilizar la aproximación de líquido único conduzca a un desmesurado aumento de  $Y$  en las zonas  $\phi_1 \rightarrow 0$  donde la adsorción preferencial del AcN adquiere valores más elevados, y por consiguiente el máximo de  $Y$  calculado queda localizado a  $\phi_1 = 0,4$ , no concordando con el valor experimental.

Como vimos al corregir la aproximación de líquido único en Flory-Huggins el máximo se desplazaba hacia la derecha, es perabamos que eliminando tal aproximación en el formalismo de Prigogine-Flory-Patterson, las predicciones fueran más concordantes con los resultados experimentales. Por ello se calculó  $Y$  mediante la expresión<sup>84</sup>

$$Y = Y_{L.U.} - \phi_1 \phi_2 \left( \frac{\bar{v}_3}{\bar{v}_1} \right)^2 \frac{[H'(1-1) + H'(\chi_{13}^{-1} \chi_{23}) + H \chi_{12} (\phi_1 - \phi_2)]^2}{2(1 - \phi_1 + \phi_2 - 2\chi_{12} \phi_1 \phi_2)} \quad (\text{IV.63})$$

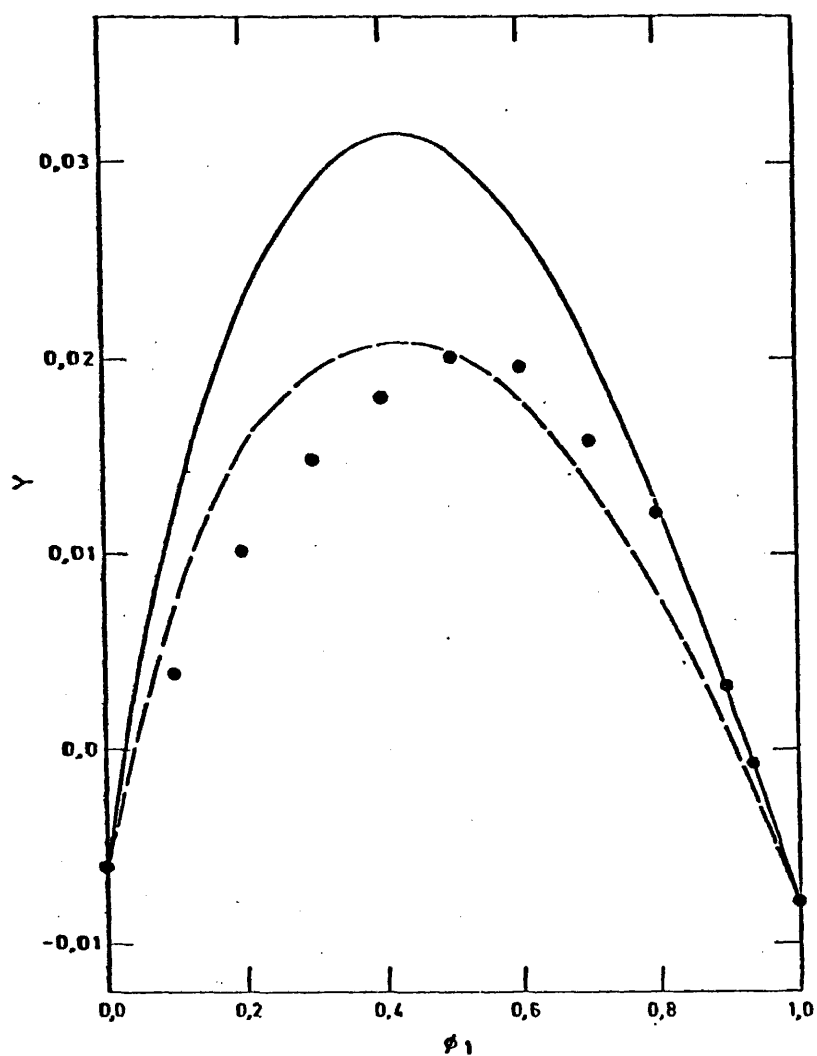


Figura IV.17.- Solvatación total para el sistema cosolvente PMMA + AcN + AcAm en función de la composición de la mezcla Experimental, (•); P-F-P con  $s = 0,504$ , (—); P-F-P con  $s = 0,460$ , (---).

donde  $Y_{L.U.}$  es el valor de  $Y$  dado por la expresión IV.55. Desgraciadamente el término de corrección ha resultado ser mucho mayor que el término a corregir, así para  $\phi_2 = 0,2$ ,  $Y_{L.U.} = 0,0238$  e  $Y = 0,0238 - 0,067$ .

Por otro lado se ha sugerido tratar el parámetro  $s$  como ajustable<sup>3</sup>, así hemos calculado los valores de  $s$  que ajustan los datos experimentales de  $Y$ , según la ecuación IV.55, obteniendo valores de  $s$  que varían de 0,43 a 0,51 cuando  $\phi_1$  pasa de 0,1 a 0,9, lo que correspondería a una variación de  $s_3$  de 0,45 a 0,54  $\text{\AA}^{-1}$ .

Con un valor único de  $s$  no se consigue ajustar simultáneamente todos los puntos de  $Y$ ; en la figura IV.17 se muestran los valores de  $Y$  calculados con la fórmula IV.55 tomando  $s = 0,46$  ( $s_3 = 0,49 \text{\AA}^{-1}$ ) vemos como los resultados obtenidos no son satisfactorios, pues el máximo sigue estando desplazado, se sobrevalora la adsorción total cuando  $\phi_1 \rightarrow 0$  y se infravalora cuando  $\phi_1 \rightarrow 1$ . y la predicción de  $\lambda$  calculada con la ecuación IV.60 con  $s_3$  variable o constante ( $s_3 = 0,49 \text{\AA}^{-1}$ ) no mejora respecto al cálculo con  $s_3$  geométrico.

Además el valor de  $s_3 < 0,51 \text{\AA}^{-1}$  está en contradicción con el encontrado para el sistema AcN + ClBu + PMMA<sup>3</sup>, en que la mejor predicción se consigue para un valor de  $s_3 = 0,63 \text{\AA}^{-1}$ , valor superior al geométrico que era 0,51, explicando este hecho como si el polímero ofreciese más superficie de interacción al AcN, por ser las moléculas de AcN menores que la unidad monomérica se supone posible que las moléculas de AcN penetren dentro de la superficie del cilindro hipotético con el que se ha descrito el polímero, y por tanto su superficie aparente sea mayor que la calculada geométricamente.<sup>3</sup>

En otros sistemas ternarios con fuertes interacciones específicas polímero-disolvente 1-disolvente 2 se ha encontrado un comportamiento similar, es decir,  $s_3$  superior al geométrico<sup>85</sup> interpretado como que las mayores superficies para el polímero reflejan las interacciones específicas en el sistema, interacciones que no se consideran en las teorías termodinámicas descritas.

Excepto en el sistema poliestireno + metilciclohexano + acetona en que la situación es inversa, es decir, el valor de  $s_3$  ajustado es menor que el geométrico; se ha atribuido esta anomalía a que en dicho sistema no se han extrapolado los resultados a peso molecular infinito, podría ser ésta también la explicación de nuestros resultados, pero resulta extraño que en AcN + ClBu en que se ha estudiado una muestra de PMMA de similar peso molecular y tacticidad no se presente el mismo comportamiento<sup>3</sup>.

Además la dependencia de  $\lambda$  con el peso molecular parece ser sólo detectable para pesos moleculares muy bajos<sup>86</sup> (inferiores al utilizado aquí,  $\bar{M}_w = 168.000$ ). En resumen la mejor descripción del comportamiento del sistema PMMA + AcN + AcAm se consigue a través de la teoría de Flory-Huggins con  $\chi_T$  variable, este factor tendría en cuenta tanto las diferencias de volumen libre como las interacciones específicas, sin embargo estos resultados no son satisfactorios pues  $\chi_T$  es un parámetro ajustable y de oscuro significado físico.

En general, las teorías termodinámicas si bien no predicen correctamente el comportamiento del sistema, sí consiguen relacionar correctamente el máximo experimental de la solvatación total con la inversión en la adsorción preferencial.

No resulta sorprendente la falta de capacidad de predicción de las teorías termodinámicas, pues ellas sólo serían aplicables en el caso de sistemas no polares o debilmente polares, en los que no jueguen un papel importante las interacciones específicas; el sistema PMMA + AcN + AcAm presenta como hemos visto en los apartados anteriores: efectos de orden en AcN, interacciones específicas en la mezcla binaria AcN + AcAm, asociación del PMMA en los líquidos puros y como es lógico suponer interacciones dipolares fuertes entre los líquidos de la mezcla cosolvente y el grupo C=O del polímero, y a pesar de haber utilizado en los cálculos los valores empíricos de los parámetros de interacción binarios  $\chi_{ij}$ , los efectos anteriores pueden no ser tenidos en cuenta correctamente.

#### IV.7.- Bibliografía.

- 1.- P. J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry". Cornell Univ. Press. Ithaca. New York. (1953).
- 2.- J. Brandup, E. H. Immergut; "Polymer Handbook", 2nd Ed. Wiley Interscience. New York. (1975).
- 3.- A. Horta, I. Fernández-Piñero; *Macromolecules* 14, 1519, (1981).
- 4.- W. H. Stockmayer, M. Fixman; *J. Polymer Sci. (Part C)*. 1. 137. (1963).
- 5.- P. J. Flory; "Statistical Mechanics of Chain Molecules". Interscience. New York. (1969).
- 6.- H. Yamakawa; "Modern Theory of Polymer Solutions". Harper and Row. New York. (1971).
- 7.- P. Munk, M. E. Halbrook; *Macromolecules* 9, 441, (1976).
- 8.- J. M. G. Cowie; *Polymer* 7, 487, (1966).
- 9.- A. Dondos; *Eur. Polymer J.* 13, 829, (1977).
- 10.- M. Guaita, R. E. Bareiss; *Makromol. Chem.* 180, 2735, (1979).
- 11.- I. G. Fox; *Polymer* 3, 111, (1962).
- 12.- G. V. Schulz, R. Z. Kirste; *Phys. Chem. (Frankfurt)* 30, 171, (1961).
- 13.- H. Inagaki, S. Kawai; *Makromol. Chem.* 79, 42, (1964).
- 14.- P. R. Sundarajan, P. J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5025, (1974).
- 15.- E. Sainz; comunicación privada.
- 16.- S. Krause, E. Cohn Ginsberg; *J. Phys. Chem.* 67, 1479, (1963).
- 17.- I. Katime, A. Roig, L. M. Leon, S. Montero; *Eur. Polymer J.* 13, 159, (1977).
- 18.- G. V. Schulz, W. Wunderlich, R. Kirste; *Makromol. Chem.* 75, 22, (1964).



- 19.- O. Quadrat, M. Bohdanecký, L. Mrkuickova; *Makromol. Chem.* 182, 445, (1981).
- 20.- H. Michel, E. Lippert; en "Organic Liquids: Structure, Dynamics and Chemical Properties". A. D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos Ed. Wiley. New York. (1978).
- 21.- A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit; *J. Polymer Sci.* C30, 27, (1970).
- 22.- H. Benoit, D. Decker, A. Dondos, P. Rempp; *J. Polymer Sci.* C30, 27, (1970).
- 23.- A. Dondos, H. Benoit; *Macromolecules* 4, 279, (1971).
- 24.- J. Pouchlý, D. Patterson; *Macromolecules* 6, 465, (1973).
- 25.- A. Dondos, H. Benoit; *Polymer* 19, 523, (1978).
- 26.- A. Dondos, H. Benoit; *Polymer* 18, 1161, (1977).
- 27.- A. Dondos, H. Benoit; en "Order in Polymer Solutions". K. Solc Ed. Gordon and Breach. London. (1976).
- 28.- A. Dondos, H. Benoit; *Macromolecules* 6, 242, (1973).
- 29.- I. Katime, J. Tamarit, J. M. Teijón; *An. Quím.* 75, 7, (1979).
- 30.- A. Dondos; *Polymer* 19, 1305, (1978).
- 31.- A. Dondos, H. Benoit; *J. Polymer Sci.* B7, 335, (1969); *Makromol. Chem.* 133, 119, (1970).
- 32.- J. Scornaux, R. Van Leemput; *Makromol. Chem.* 177, 2721, (1976).
- 33.- I. Fernández-Piérola; Tesis Doctoral. Universidad Complutense Madrid. (1980).
- 34.- I. Nishio, S. Tang Sun, G. Swilow, T. Tanaka; *Nature* 281, 208, (1979).
- 35.- G. Swislow, S. Tang Sun, I. Nishio, T. Tanaka; *Phys. Rev. Letters* 44, 796, (1980).
- 36.- S. Sun, I. Nishio, G. Swilow, T. Tanaka; *J. Chem. Phys.* 69, 5971, (1980).
- 37.- N. Nierlich, J. P. Cotton, F. Farnoux; *J. Chem. Phys.* 69, 15, (1978).

- 38.- T. Tanaka; *Polymer* 20, 1495, (1979).
- 39.- B. Wolf, G. J. Blaum; *J. Polymer Sci. Phys. Ed.* 13, 1115, (1975).
- 40.- A. Horta, M. G. Prolongo, R. M. Masegosa, I. Hernández-Fuentes *Polymer* 22, 1147, (1981).
- 41.- I. Fernández-Piérola, A. Horta; IUPAC Symposium on Macromolecules. Florence (Italy). 1980.
- 42.- A. Horta, I. Fernández-Piérola; *Polymer* 22, 783, (1981).
- 43.- M. Kurata, H. Yamakawa; *J. Chem. Phys.* 29, 311, (1958).
- 44.- W. H. Stockmayer; *J. Polymer. Sci.* 15, 595, (1955).
- 45.- M. Muthukumar, K. Freed; *Macromolecules* 10, 899, (1977).
- 46.- T. Sakai; *Makromol. Chem.* 114, 284, (1968).
- 47.- R. C. Deb, J. Prasad, S. R. Chatterjee; *Makromol. Chem.* 178, 1455, (1977).
- 48.- C. Cuniberti, V. Bianchi; *Polymer* 15, 346, (1974).
- 49.- M. G. Elias; *Makromol. Chem.* 99, 291, (1966).
- 50.- M. Bohdanecký; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 35, 1972, (1970).
- 51.- C. Wolff, A. Silbeberg, Z. Prel, M. N. Layec-Raphalen; *Polymer* 20, 281, (1979).
- 52.- J. Spěvāček, B. Schneider; *Makromol. Chem.* 176, 3409, (1975).
- 53.- H. Suzuki, T. Hiyoshi, H. Inagaki; *J. Polymer Sci. Polym. Symp.* 61, 291, (1977).
- 54.- J. Spěvāček, B. Schneider; *J. Polymer Sci.* B12, 349, (1974).
- 55.- J. Spěvāček, B. Schneider; *Polymer Bull.* 2, 227, (1980).
- 56.- J. Spěvāček, B. Schneider; *Polymer* 19, 63, (1978).
- 57.- J. Spěvāček, B. Schneider; *Makromol. Chem.* 175, 2939, (1979).
- 58.- I. Fernández-Piérola; A. Horta; Third Annual Meeting of the Portuguese Chemical Soc. Coimbra. (Portugal). 1980.
- 59.- F. Fernández-Martín, I. Fernández-Piérola, A. Horta; *J. Polymer Sci. Phys. Ed.* 19, 1353, (1981).

- 60.- F. Fernández-Martín, I. Fernández-Piérola, A. Horta; 6th International Conference on Thermodynamics, Merseburg (DDR) 1980.
- 61.- J. Spěvák, B. Schneider; *Colloid & Polymer Sci.* 258, 621, (1980).
- 62.- I. Fernández-Piérola, A. Horta; *Polymer Bull.* 3, 273, (1980)
- 63.- C. M. Hansen; *J. Paint Technol.* 39, 104, 505, (1967).
- 64.- A. Dondos, D. Patterson; *J. Polymer Sci. A2*, 7, 209, (1969).
- 65.- B. E. Read; *Trans. Faraday Soc.* 56, 382, (1960).
- 66.- J. Pouchlý, A. Živný, K. Šolc; *J. Polymer Sci.* C23, 245, (1968).
- 67.- C. Wolff; *Eur. Polymer J.* 13, 739, (1977).
- 68.- P. G. de Gennes; "Scaling Concepts in Polymer Physics". Cornell Univ. Press, Ithaca, (1979).
- 69.- G. Poyet, J. Francois, J. Dayantis, G. Weill; *Macromolecules* 13, 176, (1980).
- 70.- S. G. Weissberg, R. Simha, S. Rotham; *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 47, 298, (1951).
- 71.- R. Simha, L. A. Utracki; *Rheol. Acta* 12, 455, (1973).
- 72.- J. Hadgraft, A. J. Hyde, R. W. Richards; *J. C. S. Trans. Faraday II* 11, 1495, (1979).
- 73.- Z. Tuzar, M. Bodanecký; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 32, 3358, (1967).
- 74.- A. Živný, J. Pouchlý, K. Šolc; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 32, 2753, (1967).
- 75.- J. M. G. Cowie, J. McCrindle; *Eur. Polymer J.* 8, 1185, (1972).
- 76.- I. Fernández-Piérola, A. Horta; *Makromol. Chem.* 182, 1705, (1981).
- 77.- A. Živný, J. Pouchlý; *J. Polymer Sci. A2* 10, 1467, (1972).
- 78.- J. Pouchlý, A. Živný; *J. Polymer Sci. A* 10, 1481, (1972).

- 79.- P. J. Flory; *Disc. Faraday Soc.* 49, 7, (1970).
- 80.- D. Patterson, G. Delmas; *Disc. Faraday Soc.* 49, 98, (1970)
- 81.- A. R. Schultz, P. J. Flory; *J. Polymer Sci.* 15, 231, (1955).
- 82.- J. Pouchlý, A. Živný, K. Šolc; *Coll. Czech. Chem. Commun.*  
37, 988, (1972).
- 83.- J. Pouchlý, D. Patterson; *Macromolecules* 9, 574, (1976).
- 84.- A. Horta; *Macromolecules* 12, 785, (1979).
- 85.- A. Horta, M. Criado-Morata; *Polymer* en prensa.
- 86.- A. Dondos, H. Benoit; *Makromol. Chem.* 133, 119, (1970).

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1.- Se han determinado las viscosidades de las mezclas AcN + ClBu, AcN + AcAm y AcAm + ClBu a 25°C, los volúmenes de exceso de - AcN + AcAm y AcAm + ClBu a 25°C, y la energía Gibbs de exceso, por la técnica de difusión de luz, de AcN + AcAm a 25°C.
- 2.- Se ha estudiado la mezcla AcN + AcAm a la luz del modelo de - Prigogine-Flory-Patterson, encontrando que dicho formalismo es incapaz de predecir el comportamiento de este sistema, uno de cuyos componentes es un líquido ordenado, AcN, y ambos son polares. La presencia de interacciones específicas podría explicar los valores de las magnitudes de exceso en esta mezcla.
- 3.- Las muestras de PMMA utilizadas son esencialmente monodispersas y heterotácticas, sus pesos moleculares promedio en peso se han determinado mediante medidas de difusión de luz en acetato de etilo a 25°C.
- 4.- Se han determinado, por difusión de luz, el segundo coeficiente del virial y los pesos moleculares aparentes de una muestra de PMMA en la mezcla cosolvente AcN(1) + AcAm(2) a 25°C. La solvatación total,  $Y$ , y adsorción preferencial,  $\lambda$ , han sido obtenidas en función de la composición de la mezcla.  $Y$  presenta un marcado máximo a  $\phi_1 = 0,5$  y  $\lambda$  un punto de inversión a  $\phi_1 = 0,8$ , siendo la adsorción preferencial del AcAm muy pequeña. El sistema presenta dos puntos theta intermoleculares ( $A_2 = 0$ ) a  $\phi_1 = 0,93$  y  $0,06$ .
- 5.- Se ha determinado la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , y constante de Schulz-Blaschke,  $K_s$ , de diversas muestras de PMMA, de diferente peso molecular, en las mezclas cosolventes AcN + ClBu y AcN + AcAm en función de la composición de la mezcla, y en benceno y cloroformo a 25°C. En ambos sistemas  $[\eta]$  presenta un pronunciado máximo a composiciones intermedias, coincidente con el

máximo del segundo coeficiente del virial.  $K_s$  alcanza valores muy altos ( $K_s > 1$ ) en los disolventes puros, que son indicativos de la tendencia a la asociación del polímero. En las mezclas se reduce a valores próximos a 0,3 típicos de ovillos aislados en buenos disolventes.

6.- Se han calculado las dimensiones sin perturbar,  $K_\theta$ , del PMMA en ambas cosolventes, en función de la composición de la mezcla, a través de la extrapolación de Stockmayer-Fixman, encontrando:

- a) En los disolventes puros las dimensiones sin perturbar del PMMA heterotáctico son superiores a las correspondientes al PMMA atáctico. Este resultado es concordante con los cálculos basados en el modelo de isómeros rotacionales.
- b) En AcN las dimensiones sin perturbar del PMMA son menores que en AcAm y en ClBu, este hecho se justifica en función de la estructura ordenada del AcN.
- c) En las mezclas cosolventes las dimensiones sin perturbar son superiores a las obtenidas en los disolventes puros, lo que está de acuerdo con los valores positivos de  $G^E$  de las mezclas de líquidos. Los  $\Delta K_\theta$  encontrados no son excesivamente altos ( $\Delta K_\theta \approx 15\%$  en AcN + ClBu y  $\Delta K_\theta \approx 19\%$  en AcN + AcAm) pero no se corresponden con los valores relativos de  $G^E$ .

7.- Ambos sistemas presentan dos puntos theta intramoleculares, los correspondientes a las composiciones de mezcla en que  $[\eta] \propto \bar{M}_w^{1/2}$  que prácticamente coinciden con los puntos theta intermoleculares.

8.- En los componentes puros los ovillos de PMMA se encuentran en un estado compacto ( $\alpha_n < 1$ ), la mezcla cosolvente provoca una fuerte expansión en el ovillo alcanzando valores  $\alpha_n > 1$ , similares a los encontrados en buenos disolventes. Por variación de la composición de la mezcla cosolvente se produce en los ovillos

macromoleculares una transición reversible isoterma glóbulo-ovillo. La mezcla cosolvente AcN + ClBu es más eficaz en solvatar el PMMA que la mezcla AcN + AcAm.

- 9.- Se han comparado en ambos sistemas la adsorción total obtenida a través del parámetro de interacción B con la determinada a través del segundo coeficiente del virial por difusión de luz.
- 10.- Se han determinado  $[\eta]$  y  $K_S$  de una muestra de PMMA en AcN y en ClBu en función de la temperatura. Por interpolación de  $[\eta]_0$  en la curva  $[\eta]$ -T se ha obtenido  $\theta_{AcN}=48^\circ C$  y  $\theta_{ClBu}=41^\circ C$  que resultan ser superiores a las temperaturas  $\theta$  obtenidas en estos disolventes para el PMMA atáctico. La acción de la temperatura es menos efectiva que la acción cosolvente a efectos de expandir el ovillo macromolecular y destruir la asociación. La comparación de los resultados  $[\eta]-\phi_1$  en las mezclas cosolventes y  $[\eta]$ -T en los disolventes puros, conduce a una predicción correcta del descenso de temperatura crítica en las mezclas cosolventes.
- 11.- Se ha determinado la concentración,  $c'$ , que marca el límite de régimen diluido para el PMMA en cloroformo, benceno, AcN, ClBu, y en la mezcla cosolvente AcN + ClBu, a través de las desviaciones de la linealidad que presentan las representaciones de Huggins y Schulz-Blaschke. Se ha encontrado que  $c'$  depende de la longitud de la cadena y de la calidad del disolvente. En buenos disolventes  $c'$  disminuye al aumentar el peso molecular. Los resultados de  $c'$  se han analizado en función de la concentración de solapamiento.  $c'[\eta]$  en buenos disolventes resulta ser ligeramente inferior al valor teórico obtenido para ovillos flexibles en empaquetamiento compacto, mientras que  $c'[\eta]$  en AcN y ClBu es muy inferior al valor teórico para esferas rígidas y ovillos flexibles. Esto sugiere que la interacción entre ovillos tiene lugar antes de que se alcance el solapamiento geométrico de los mismos. Se ha puesto de manifiesto la influencia del efecto cosolvente en  $c'$ .

12.- Los resultados de  $Y$  y de  $\lambda$  en AcN + AcAm se han analizado en función de los valores de los parámetros de interacción binarios y de la diferencia de volúmenes molares de los líquidos, contrastándose estos resultados con los obtenidos en el sistema PMMA + AcN + ClBu. Se han comparado los resultados de  $Y$  y  $\lambda$  con los valores calculados a través de los formalismos de Flory-Huggins y Prigogine-Flory-Patterson. La incapacidad de las teorías termodinámicas para describir satisfactoriamente el comportamiento del sistema se debe a los efectos de interacciones específicas, orden y asociación en el sistema.



## APENDICE

Parte de los resultados de esta tesis han dado lugar a las siguientes publicaciones y comunicaciones a Congresos.

- "Coil dimensions in the powerful cosolvent system Poly(methyl methacrylate)/acetonitrile-chlorobutane."  
*Macromolecules* 14, 1526, (1981).
- "Comparison between the effects of temperature and cosolvency. Coil expansion, association and phase separation of PMMA in the poor solvents acetonitrile and chlorobutane".  
*Polymer* 22, 1147, (1981).
- "Limits of the dilute regime for the solution viscosity of PMMA in good and in poor solvents."  
*Eur. Polymer J.* 18, 29, (1982).
- PCH-80. Madrid (3rd Int'l Conference on Physico-Chemical Hydrodynamics) Madrid, Mayo 1980.  
"Critical concentration and hydrodynamic volume of PMMA"
- IUPAC. International Symposium on Macromolecules. Florencia (Italia). Septiembre (1980).  
"Coil expansion of PMMA in cosolvent systems."
- XVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química. Burgos. Septiembre-Octubre (1980).  
"Expansión macromolecular y transición glóbulo-ovillo del PMMA en mezclas cosolventes".  
"Interpenetración macromolecular y asociación del PMMA en líquidos que forman mezclas cosolventes."
- 4º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química. Lisboa (Portugal). Abril (1981).  
"Comparación entre los efectos de temperatura y cosolvencia."

- II International Conference on Thermodynamics of Solutions of non-Electrolytes. Lisboa (Portugal). Marzo (1982).

"G<sup>E</sup> de los sistemas acetonitrilo + n-butanol y acetonitrilo + acetato amílico, a 25°C."

"Solvatación total del PMMA en las mezclas acetonitrilo + n-butanol y acetonitrilo + acetato amílico."

